



Micael Filipe De Sousa Dinis

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Caso de Estudo: UI-Equipar.
Procedimento de Amostragem de Aparas para
Quantificação de 2,4,6-Tricloroanisol

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Ana Matos, Directora da Qualidade, Amorim&Irmãos/UI-Equipar

Co-orientador: Mário Eusébio, Professor Auxiliar, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Doutora Maria Ascensão Carvalho Fernandes
Miranda Reis, Professora Catedrática da
Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa

Arguente: Professor Miguel Freire de Albuquerque Ferreira
Cabral, Director de Investigação &
Desenvolvimento, Amorim & Irmãos

Vogais: Engenheira Ana Matos, Directora de Qualidade da
UI-Equipar, Amorim & Irmãos



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Outubro, 2014

Caso de Estudo: UI-Equipar.
Procedimento de Amostragem de Aparas para
Quantificação de 2,4,6-Tricloroanisol

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Ana Matos, Directora da Qualidade, Amorim&Irmãos/UI-Equipar

Co-orientador: Mário Eusébio, Prof. Auxiliar, FCT/UNL

Outubro, 2014

Caso de Estudo: UI-Equipar. Procedimento de Amostragem de Aparas para Quantificação de 2,4,6-Tricloroanisol

Copyright © Micael Filipe De Sousa Dinis, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

*Gostaria de dedicar esta dissertação aos meus pais, **Silvino Neto Dinis e Maria Escumalha de Sousa**, pelos sacrifícios que fizeram para que os seus filhos pudessem ter uma educação que nunca puderam ter e por me ensinarem que, por mais humildes que sejam as condições de vida de cada um, o potencial de sucesso esconde-se por detrás da motivação e esforço pessoal.*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as entidades, institucionais e pessoas, que marcaram a realização desta dissertação.

Ao Grupo Amorim, em particular à Unidade Industrial Equipar da Amorim & Irmãos por me ter aceite para a elaboração deste trabalho.

À minha orientadora da empresa, a Engenheira Ana Matos pela excelente orientação, pela confiança depositada em mim e por me ter proposto este desafio ao longo do qual me incentivou constantemente.

Ao meu orientador na faculdade, o Professor Mário Eusébio pela disponibilidade, pela ajuda e pelo sentido crítico.

Uma especial atenção à equipa do laboratório da qualidade da UI-Equipar:

À Marina Neves pelos conhecimentos de cromatografia, pelas boas histórias e pelas inúmeras boleias oferecidas;

À Ana Mendes pela boa disposição, simpatia e pela chefia enriquecedora;

E aos restantes membros, o João Morgado, a Anabela Rodrigues e à Amélia Benito o meu sincero agradecimento pois não me poderiam ter acolhido melhor nesta grande equipa.

Deixo também um grande obrigado a todos os colaboradores da UI-Equipar pela disponibilidade e simpatia demonstradas.

A todos os colaboradores do departamento de I&D da Amorim & Irmãos, pelos conselhos e pela ajuda prestada.

Aos estagiários que partilharam esta experiência comigo, agradeço o companheirismo e a entreaajuda.

À minha família pelos esforços que fez para permitir que eu aqui chegasse.

Aos meus amigos e colegas de faculdade pelos momentos, carinho e incentivo ao longo destes cinco anos.

Muito obrigado.

Resumo

O sector da cortiça apresenta uma grande importância em Portugal, o líder mundial na sua exportação. Liderança encabeçada pelo Grupo Amorim, o líder mundial na transformação da cortiça.

A cortiça, um material de excelência, apresenta múltiplas aplicações, das quais a mais rentável é a rolha natural, seguida da rolha técnica. É nesta última que a UI-Equipar se foca e na qual a presente dissertação foi realizada.

Este material encontra-se sobre um grande escrutínio em termos de qualidade. Apresentando-se a contaminação por 2,4,6-tricloroanisol como um dos factores mais alarmantes.

A presente dissertação visa a melhoria na caracterização da cortiça de trituração para quantificação de 2,4,6-tricloroanisol, ou TCA, no controlo deste composto no início do processo produtivo. Para tal, elaborou-se uma hipótese de trabalho na qual se avaliou a aplicação da trituração da cortiça no controlo em estudo. Realizaram-se uma serie de análises sobre as aparas Refugo, Broca e Especial em que se averiguou o efeito da área de exposição, da representatividade da amostragem, do volume de análise e da presença das partes mais sujas da cortiça, as Terras.

As evidências apontam para que, apesar da grande heterogeneidade quanto à presença de 2,4,6-tricloroanisol, apenas para a apara Refugo e para a apara Broca a percentagem de detecção de contaminações por TCA aumenta em consequência do aumento da área de exposição do material em análise e através de uma melhor representatividade da cortiça (comparativamente ao procedimento actualmente em prática). Mostra-se ainda que para a apara Refugo e para a apara Broca os resultados obtidos da análise de cortiça triturada são estatisticamente diferentes dos resultados das análises em apara e que da implementação de meio litro ou dois litros; e da presença ou ausência de terras não se obtêm diferenças estatisticamente significativas.

Recomenda-se que a amostragem complementada com a trituração, com uma maceração em meio litro, seja aplicada às aparas Refugo e Broca, mantendo-se inalterada o controlo sobre a apara Especial.

Palavras-chave: Cortiça, Heterogeneidade, 2,4,6-Tricloroanisol, Trituração, Melhoria

Abstract

The cork sector has a large impact in Portugal, making it the leader of the exportation of this material. This leadership is headed by the Amorim Group, which in turn stands as the world leader in the transformation of cork.

Cork, a material of excellence, has many possible applications, of which the natural cork stopper stands as the most profitable followed by the technical cork stopper. It's this last one the prime focus of the UI-Equipar and in which the present master thesis focusses.

This material is under a great quality scrutiny. In which the contamination by 2,4,6-thricloroanisol presents itself as the most alarming issue.

This master thesis seeks an improvement of the characterization of trituration corks for the quantification of 2,4,6-thricloroanisol, or TCA, at this compound's control in the beginning of the manufacturing process. For this goal, a hypothesis was formulated in which an evaluation of the implementation of trituration of cork in the quality control took place. A series of analysis of Refugo, Broca and Especial were performed, with the objective of assessing the effect of the exposed area, of sampling's representativeness, of the soak's volume and of the Terras's presence.

Although the existence of a great level of heterogeneity for the presence of 2,4,6-thricloroanisol, all evidence points that for the Refugo and Broca types an increase on the percentage of detection of contaminations by TCA is achieved in result of a larger exposed area and of an increase in the representativeness of the sampling. It's also shown that the results obtained from the trituration of cork are statistically different from the corresponding results obtained from the simple analysis of cork, in Refugo and in Broca. As for effect of the soak's volume and the effect of the presence of Terras, no statistical difference was observed between each volume and presence/absence.

All in all, it's recommended the implementation of a sampling procedure coupled with trituration and a soak's volume of half a liter, for the Refugo and Broca types. As for the Especial type, the actual control's procedure stands as valid.

Keywords: Cork, Heterogeneity, 2,4,6-thricloroanisol, Trituration, Improvement

Índice

1 - Introdução	1
1.1 Contextualização do Problema	1
1.2 Enquadramento e Motivação do Projecto	2
1.3 Abordagem	3
1.4 Estrutura do Trabalho.....	3
2 - Caso de Estudo	5
2.1 A Corticeira Amorim	5
2.2 UI-Equipar, Actividade e Produtos	6
2.3 Caracterização do Processo em Estudo	8
2.3.1 Controlo de TCA na Recepção de Aparas.....	8
2.3.2 Processo Produtivo da Rolha para Espumosos.....	9
3 - Estado da Arte.....	17
3.1 A Cortiça	17
3.1.1 O Montado	18
3.1.2 Qualidade da Cortiça	19
3.1.3 Preparação da Cortiça	19
3.1.4 Cortiça de Trituração	20
3.2 A Contaminação dos Vinhos.....	22
3.2.1 Halofenóis, a Origem do Problema	22
3.2.2 A Contaminação do Vinho por TCA, a Rolha como Contaminante.....	24
3.2.3 Haloanisóis, o Problema	25
3.2.4 O 2,4,6-Tricloroanisol (TCA)	25
3.2.5 Outros Contaminantes	28

3.2.6	Remoção e Mitigação de TCA	30
3.3	Técnicas de Análise	33
3.3.1	Análise Sensorial	33
3.3.2	Análise Cromatográfica por GC-HS-SPME para Quantificação de TCA.....	35
4	- Validação da Amostragem de Apra para Determinação do Teor de TCA	39
4.1	Material e Métodos	41
4.1.1	Amostragem da Apra Refugo.....	42
4.1.2	Amostragem da Apra Broca.....	44
4.1.3	Amostragem da Apra Especial.....	45
4.1.4	Preparação das Amostras da Apra Refugo, Broca e Especial.....	45
4.2	Apresentação e Discussão de Resultados	47
4.2.1	Detecção de Contaminações de TCA.....	48
4.2.2	Variação dos Valores de TCA para cada Ensaio	56
4.2.3	Correlação entre os Resultados em Apra e os Resultados em Apra Triturada	60
4.2.4	Tratamento Estatístico	70
5	- Caracterização do Processo desde a Trituração à Rolha para Espumosos RCT	77
5.1	Material e Métodos	78
5.1.1	Amostragem de Aparas	79
5.1.2	Amostragem de Broken	80
5.1.3	Amostragem de Granulado RCT.....	80
5.1.4	Amostragem de Corpos	81
5.1.5	Amostragem de Rolhas.....	82
5.1.6	Preparação das Amostras.....	82
5.1.7	Análise Cromatográfica para Quantificação de TCA.....	83
5.2	Apresentação e Discussão de Resultados	84
5.2.1	Detecção de Valores de TCA Fora de Especificação	85
5.2.2	Tratamento Estatístico	94
6	- Conclusões.....	97
6.1	Validação da Amostragem de Apra para Determinação do Teor de TCA	98

6.2	Caracterização do Processo desde a Trituração à Rolha para Espumosos RCT	99
6.3	Apreciação Final	100
7	Sugestões de Trabalho Futuro	103
	Bibliografia	105
	Anexo I	109
	Anexo II	113
	Anexo III	115

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Principais tipos de rolha produzidos na UI-Equipar.....</i>	<i>7</i>
<i>Tabela 2 - Compostos implicados no Cork Taint (Sefton e Simpson, 2005)</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 3- Limites de detecção e identificação para off-flavours. L.D. – Limite de detecção; L.I. – Limite de identificação; a - analistas experientes; b - analistas inexperientes; ng/L=ppt (Sefton e Simpson, 2005; Coque et al., 2006; Moutinho, S., 2008)</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 4 - Resumo dos ensaios efectuados no estudo: Validação da Amostragem de Aparas para Determinação do Teor de TCA</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 5 - Detecção de contaminações na aparas Refugo. Número de valores fora de especificação consoante o ensaio realizado. $\sqrt{(\#)}$ – Valores fora de especificação (# - número de valores); X – Valores dentro de especificação</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 6 - Detecção de contaminações na aparas Broca. Número de valores fora de especificação consoante o ensaio realizado. $\sqrt{(\#)}$ – Valores fora de especificação (# - número de valores); X – Valores dentro de especificação</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 7 - Detecção de contaminações na aparas Especial. Número de valores fora de especificação consoante o ensaio realizado. $\sqrt{(\#)}$ – Valores fora de especificação (# - número de valores); X – Valores dentro de especificação</i>	<i>56</i>
<i>Tabela 7 – Variação do valor médio de TCA e do respectivo desvio padrão, por ensaio, face ao ensaio de controlo (ensaio P.TS.2,0 – aparas em provetes); μ – variação na média; σ – variação no desvio padrão.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 8 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de aparas em provetes e os valores da trituração dos mesmos, para os ensaios com Terras, aparas Refugo; ($R^2 = 1$ é indicativo de ensaios com apenas duas amostras; N.A., não aplicável).</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 9 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de aparas em provetes e os valores da trituração dos mesmos, para os ensaios sem Terras, aparas Refugo; ($R^2 = 1$ é indicativo de ensaios com apenas duas amostras).....</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 10 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de aparas em provetes e os valores da trituração dos mesmos, para os ensaios com Terras, aparas Broca; ($R^2 = 1$ é indicativo de ensaios com apenas duas amostras; N.A., não aplicável).</i>	<i>68</i>

<i>Tabela 11 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração dos mesmos, para os ensaios sem Terras, apara Broca; ($R^2 = 1$ é indicativo de ensaios com apenas duas amostras; N.A., não aplicável).</i>	68
<i>Tabela 12 - Análise de variância (ANOVA) da qualidade da cortiça de trituração.</i>	70
<i>Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) da metodologia de ensaio.</i>	71
<i>Tabela 14 - Análise de variância (ANOVA) do volume de maceração.</i>	72
<i>Tabela 15 - Análise de variância (ANOVA) da presença de Terras nas macerações.</i>	72
<i>Tabela 16 - Análise de variância (ANOVA) do volume e presença de Terras nas macerações.</i>	73
<i>Tabela 17 - Análise de variância (ANOVA) da qualidade e da metodologia de ensaio aplicada nas macerações.</i>	74
<i>Tabela 18 - Teste T e Z para os valores de TCA em provetes e os obtidos após a sua trituração, Refugo.</i>	75
<i>Tabela 19 - Teste T e Z para os valores de TCA em provetes e os obtidos após a sua trituração, Especial.</i>	76
<i>Tabela 20 - Teste T e Z para os valores de TCA em provetes e os obtidos após a sua trituração, Broca.</i>	76
<i>Tabela 21 - Valores de especificação, ou critérios de aceitação, de TCA (ppt = ng/L) estabelecidos desde a recepção da apara até à sua transformação em rolha.</i>	84
<i>Tabela 22 – Análise de variância (ANOVA) para as diferentes etapas do estudo: Caracterização do Processo desde a Trituração à Rolha para espumosos RCT.</i>	94
<i>Tabela 23 - Análise das diferenças entre as categorias (etapas), segundo o método de Fisher, com um intervalo de confiança de 95%.</i>	94

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Metodologia de abordagem</i>	<i>3</i>
<i>Figura 2 - Organigrama da Corticeira Amorim</i>	<i>6</i>
<i>Figura 3 - Unidade Industrial Equipar, Coruche.</i>	<i>6</i>
<i>Figura 4 - Fluxograma do controlo de TCA na recepção de aparas.....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 5 - Sistema ROSA Hitec.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 6 - Extrusão RCT – AGLO. 1 - Misturadora; 2 - Linha de extrusão.....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 7 - Linhas e cestos da rectificação AGLO.</i>	<i>13</i>
<i>Figura 8 - Lavação AGLO. Máquina de lavação nº2 e um cesto de rolhas lavadas.....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 9 - Escolha AGLO. Escolha electrónica.</i>	<i>14</i>
<i>Figura 10 - Rolhas Aglomeradas, marcada a fogo na esquerda e a tinta na direita.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 11 - Fluxograma do processo produtivo da rolha para espumosos.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 12 - Ciclo de exploração da cortiça de reprodução: a - Floema; b - Felogene e Feloderme; c – Costa; d – Cortiça; Adaptado de Natividade, 1950.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 13 - Cortiça de trituração; A – Aparas Refugo; B – Aparas Broca; C – Aparas Especial.....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 14 - Modelação computacional da molécula 2,4,6-TCA; Estrutura molecular (a); vista de topo (b) e vista lateral (c) da estrutura electrónica, com as regiões de baixo potencial a azul e a vermelho as de alto potencial. Adaptado de Bowyer, M. e McCluskey, 2002.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 15 - Mecanismo de formação do 2,4,6-tricloroanisol segundo Coque et al., 2006.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 16 – Releasable TCA descrito por Hervé (retirado de Hervé e Burns, 2004).....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 17 - Roda dos aromas da cortiça, ou roda dos aromas Quercus (Moutinho,2008).</i>	<i>33</i>
<i>Figura 18 - Cromatógrafo de GC, com detector ECD. a.Auto-Sampler; b.Fibra; c.Incubadora; d.Injector; e.Detector.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 19 - Fluxograma do estudo: Validação da Amostragem de Aparas para Determinação do Teor de TCA.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 20 - Moinho de trituração de cortiça Fritsch pulverisette type 15.</i>	<i>41</i>

<i>Figura 21 - Cromatógrafos GC-ECD. À esquerda o ECD-1 e à direita o ECD-2.</i>	42
<i>Figura 22 - Amostragem da apara Refugo, saco com 8 a 9 tiras, referente a duas amostras...</i>	43
<i>Figura 23 - Provetes da apara Refugo.</i>	43
<i>Figura 24 - Corte dos provetes da apara Broca</i>	44
<i>Figura 25 - Valores de 2,4,6-tricloroanisol na guia 44/13 da apara Refugo.</i>	49
<i>Figura 26 - Valores de 2,4,6-tricloroanisol na guia 2013168 da apara Refugo.</i>	49
<i>Figura 27 - Valores de 2,4,6-tricloroanisol na guia 2602437 da apara Refugo.</i>	50
<i>Figura 28 - Detecção de contaminações na apara Refugo, por ensaio, em percentagem.</i>	50
<i>Figura 29 - Valores de 2,4,6-tricloroanisol na guia 4594 e 200541 da apara Broca.</i>	52
<i>Figura 30 - Valores de 2,4,6-tricloroanisol na guia 200536 e 200520 da apara Broca.</i>	53
<i>Figura 31 - Valores de 2,4,6-tricloroanisol na guia 200526 e 200554 da apara Broca.</i>	53
<i>Figura 32 - Valores de 2,4,6-tricloroanisol na guia 4434 e 200553 da apara Broca.</i>	54
<i>Figura 33 - Detecção de contaminações na apara Broca, por ensaio, em percentagem.</i>	55
<i>Figura 34 - Valor médio de TCA da apara Refugo em cada ensaio e respectivo desvio-padrão.</i>	57
<i>Figura 35 - Valor médio de TCA da apara Broca em cada ensaio e respectivo desvio-padrão.</i>	58
<i>Figura 36 - Valor médio de TCA da apara Especial em cada ensaio e respectivo desvio-padrão.</i>	58
<i>Figura 37 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração do excedente da brocagem (ensaio SP.TS.0,5), apara Refugo.</i>	60
<i>Figura 38 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração do excedente da brocagem (ensaio SP.TS.0,5), para cada guia de apara Refugo; (eixos restringidos a TCA = 20 ppt com o objectivo de se obter uma melhor observação; coeficientes de regressão segundo a ordem da legenda).</i>	61
<i>Figura 39 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração dos mesmos, em dois litros com Terras (PT.TS.2,0), apara Refugo; (exclusão do ponto X;Y=27.23;69.51 que tornaria a correlação em $y=2.4828x-2.816$, $R^2=0.908$).</i>	62
<i>Figura 40 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração dos mesmos, em meio litro com Terras (PT.TS.0,5), apara Refugo.</i>	62
<i>Figura 41 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração dos mesmos, em dois litros sem Terras (PT.TN.2,0), apara Refugo.</i>	62

<i>Figura 42 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de aparta em provetes e os valores da trituração dos mesmos, em meio litro sem Terras (PT.TN.0,5), aparta Refugo.</i>	<i>63</i>
<i>Figura 43 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de aparta em provetes e os valores da trituração dos mesmos (ensaio PT), das guias G_2013168, G_2602437 e G_44/13 da aparta Refugo.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 44 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de aparta em provetes e os valores da trituração do excedente da brocagem (SP.TS.0,5), aparta Broca.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 45 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de aparta em provetes e os valores da trituração do excedente da brocagem (SP.TS.0,5), para cada guia de aparta Broca; (eixos restringidos a TCA = 20 ppt; coeficientes de regressão segundo a ordem da legenda).</i>	<i>66</i>
<i>Figura 46 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de aparta em provetes e os valores da trituração dos mesmos, em dois litros com Terras (PT.TS.2,0), aparta Broca.</i>	<i>66</i>
<i>Figura 47 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de aparta em provetes e os valores da trituração dos mesmos, em meio litro com Terras (PT.TS.0,5), aparta Broca.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 48 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de aparta em provetes e os valores da trituração dos mesmos, em dois litros sem Terras (PT.TN.2,0), aparta Broca.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 49 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de aparta em provetes e os valores da trituração dos mesmos, em meio litro sem Terras (PT.TN.0,5), aparta Broca.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 50 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de aparta em provetes e os valores da trituração dos mesmos (ensaio PT), das guias da aparta Broca.</i>	<i>69</i>
<i>Figura 51 - Análise estatística do tipo de cortiça de trituração; média representada no rótulo de dados; representado o desvio-padrão positivo.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 52 - Análise estatística da metodologia de ensaio; média representada no rótulo de dados; representado o desvio-padrão positivo.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 53 - Análise estatística do volume de maceração; média representada no rótulo de dados; representado o desvio-padrão positivo.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 54 - Análise estatística da presença de Terras; média representada no rótulo de dados; representado o desvio-padrão positivo.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 55 - Análise estatística da interação entre a qualidade e a metodologia de ensaio; média representada no rótulo de dados; representado o desvio-padrão positivo; P – Provetes; PT – Provetes triturados; SP – Sobra de provetes triturada.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 56 - Fluxograma simplificado do processo analisado no estudo: Caracterização do Processo desde a Trituração à Rolha para Espumosos RCT.</i>	<i>77</i>

<i>Figura 57 - Pontos de amostragem (numeração correspondente a cada ponto de amostragem).</i>	79
<i>Figura 58 - Alimentação do MDT. Uma volta, nove conjuntos de quatro baldes.</i>	80
<i>Figura 59 - Valores médios de TCA (ppt) para cada tipo de apara alimentada ao moinho MDT.</i>	85
<i>Figura 60 - Valores médios de TCA (ppt) para cada recolha de Broken resultante da trituração de aparas no moinho MDT.</i>	86
<i>Figura 61 - Valores médios de TCA (ppt) para cada recolha de granulado RCT (RCT Balança) proveniente das mesas densimétricas.</i>	87
<i>Figura 62 - Valores médios de TCA (ppt) para cada recolha de granulado RCT proveniente do ROSA Hitec (RCT Hitec).</i>	88
<i>Figura 63 - Valores médios de TCA (ppt), para cada recolha, desde a alimentação de aparas à saída do granulado tratado, ou com ROSA. Perfil de TCA da fase de trituração e ROSA Hitec.</i>	89
<i>Figura 64 - Valores médios de TCA (ppt) para cada recolha de granulado RCT proveniente do silo da extrusão (RCT Tolva) e a média dos valores de TCA (ppt) das recolhas de granulado RCT à saída do ROSA Hitec.</i>	90
<i>Figura 65 - Valores de TCA (ppt) das macerações (grupo) de corpos efectuadas. Representação da média de TCA (ppt) dos cestos de corpos e das recolhas de granulado RCT estabilizado e tratado (RCT Tolva).</i>	91
<i>Figura 66 - Valores de TCA (ppt) das macerações (grupo) de rolhas após rectificação, lavagem e escolha. Representação da média de TCA (ppt) dos cestos de rolhas.</i>	92
<i>Figura 67 - Valores médios de TCA (ppt) para as macerações de corpos e rolhas provenientes da Linha 2 da extrusão.</i>	93
<i>Figura 68 - Valores médios de TCA (ppt) para as macerações de corpos e rolhas provenientes da Linha 3 da extrusão.</i>	93
<i>Figura 69 - Valores médios de TCA (ppt) para as macerações de corpos e rolhas provenientes da Linha 3 e da Linha 4 da extrusão.</i>	93
<i>Figura 70 - Análise estatística das diferentes etapas do processo; média representada no rótulo de dados; representado o desvio-padrão positivo.</i>	95
<i>Figura 71 - Procedimento de controlo de 2,4,6-tricloroanisol com a implementação da etapa de trituração das amostra, para a apara Refugo e para a apara Broca.</i>	113

Lista de Abreviaturas

CIPR – Código Internacional das Práticas Rolheiras.

DCA – Dicloroanisol.

EQ – Equipar.

MDT – Moinho de trituração responsável pela “grande trituração”.

P – Provetes de cortiça.

PCA – Pentacloroanisol.

PCP – Pentaclorofenol.

PT – Provetes triturados.

RA – Rolha Aglomerada. Granulado de cortiça de granulometria entre dois e três milímetros.

RCT – Rolha Champanhe Técnica. Granulado de cortiça de granulometria entre três e quatro milímetros.

RN – Rolha Neutrocork. Granulado de cortiça de granulometria entre um e dois milímetros.

ROSA – Rate of Optimal Steam Application; Sistema de tratamento e mitigação/remoção de TCA para granulado/rolha.

SP – Sobra de provetes triturada.

TBP – Tribromofenol.

TCA – 2,4,6-Tricloroanisol.

TCP – 2,4,6-Triclorofenol.

TeCA – Tetracloroanisol.

TeCP – Tetraclorofenol.

TN – Terras não. Indicação da ausência de Terras no ensaio.

TS – Terras sim. Indicação da presença de Terras no ensaio.

UI – Unidade industrial.

Introdução

1.1 Contextualização do Problema

No mercado nacional e internacional, um dos grandes agentes que propulsiona a visão da cortiça como produto de excelência é a exigente política de qualidade que se implementa na indústria corticeira.

Com uma crescente preocupação em respeitar os mais minuciosos critérios de aceitação, a indústria corticeira conta com a Associação Portuguesa da Cortiça (APCOR) e com a Confederação Europeia da Cortiça (CELiège) para honrar estes objectivos. Estes órgãos promovem e implementam o Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR) e o respectivo sistema de qualidade, o Systecode, que por sua vez garante a conformidade da implementação das normas que são preconizadas (APCOR, 2013).

Um dos problemas que aflige a indústria vinícola é o *Cork Taint*, ou também conhecido como “gosto a rolha”. Este termo reflecte a ideia de que compostos associados à rolha, de intenso aroma (aromas fúngicos), provocam um desvio organoléptico prejudicial no vinho. Vários investigadores aludem para noção, errada, que este termo passa para o público em geral. Noção que se tem vindo a desmistificar à medida que inúmeros estudos científicos atestam que as contaminações de vinhos têm as mais variadas fontes. Fontes que, cada vez mais, não têm relação alguma com as rolhas de cortiça (Coque et al., 2006).

As estimativas sobre o verdadeiro impacto deste problema são difíceis de efectuar. A literatura sugere valores de 1 a 5% de garrafas afectadas. Valores que muitos investigadores consideram díspares, justificando-se que não são fornecidas provas conclusivas de que estes compostos advieram efectivamente das rolhas (Sefton e Simpson, 2005).

De todos os compostos identificados como responsáveis pelo desvio organoléptico dos vinhos, é ao 2,4,6-tricloroanisol (TCA) que se atribui a maior responsabilidade. Atribuem-se valores na ordem dos 80 a 85% de casos em que é este a causa de contaminação. Mais uma vez, estes

valores não reúnem o consenso de todos os investigadores, Sefton e Simpson aludem para o facto de os estudos descurarem a influência de outros compostos e de se basearem em análises realizadas apenas para este composto (Sefton e Simpson, 2005).

O TCA foi o primeiro composto identificado como a causa dos desvios organolépticos prejudiciais nos vinhos (Tanner et al., 1981; Buser et al, 1982). No entanto, este não era um composto desconhecido à contaminação por odores nefastos na indústria alimentar (Frijti e Bemelman, 1977). E desde então a sua influência (um gosto e um cheiro a mofo ou bafio) tem sido descoberta numa variedade de produtos alimentares (Land et al., 1985; Maarse et al., 1985, 1988; Whitfield et al., 1991; Aung et al., 1996).

É com base nestes argumentos que, no controlo da qualidade da cortiça, à chegada ao armazém, além de ocorrer a determinação da percentagem de humidade existe uma atenção redobrada para a determinação do teor de TCA da cortiça.

1.2 Enquadramento e Motivação do Projecto

Esta dissertação insere-se no controlo de qualidade da Unidade Industrial Equipar, mais propriamente no controlo de 2,4,6-tricloroanisol (TCA) efectuado, numa primeira fase, na recepção da cortiça ao armazém da Unidade da Trituração e, numa segunda fase, ao longo do processo produtivo da rolha para espumosos.

Actualmente a percentagem de aparas de cortiça não conformes ($TCA > 10$ ppt) encontra-se muito abaixo da percentagem verificada nos granulados. Seria de esperar que quando aplicado o correcto método de análise e segregadas as aparas, a percentagem de granulado que saísse dos valores de especificação fosse desprezável.

O principal objectivo deste trabalho é a melhoria no controlo de TCA e na caracterização das aparas de cortiça de forma a melhorar a detecção das contaminações de TCA na cortiça que seguirá para o processo produtivo. Pretende-se o estudo da implementação de uma trituração das amostras das aparas previamente à sua maceração para quantificação de TCA.

Um melhor controlo de TCA das aparas de trituração resultaria numa melhoria da gestão do processo de trituração, num melhor controlo antecipado dos teores de TCA; numa melhoria dos processos de remoção e mitigação deste composto, através de uma redução dos valores de TCA no granulado a tratar e numa redução dos valores apresentados nos produtos finais.

1.3 Abordagem

Para a realização da presente dissertação de mestrado efectuou-se, em primeiro lugar, uma familiarização com todos os assuntos relevantes ao problema em questão. Com uma análise do contexto actual do problema e a caracterização do caso em estudo.

Em segundo lugar, executou-se a formulação de uma hipótese de trabalho e do planeamento de experiências daí resultante. Seguiu-se a sua realização e a consequente análise dos resultados obtidos.

Por último, com base no objectivo proposto e aplicação da hipótese de trabalho, fornecem-se as conclusões e sugestões necessárias à melhoria do controlo de TCA de aparas de trituração.

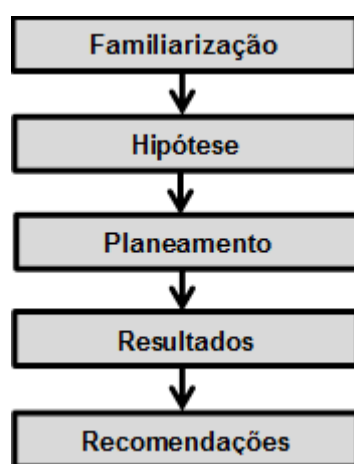


Figura 1 - Metodologia de abordagem

1.4 Estrutura do Trabalho

A presente dissertação tem a seguinte estrutura:

- **Capítulo 1** – Expõe-se o contexto motivador do estudo, com o enquadramento, objectivos e ainda a abordagem aplicada;
- **Capítulo 2** – Apresenta-se o caso de estudo, com uma breve descrição do universo da empresa onde este estudo irá ser realizado, apresentando-se a sua gama de produtos e o processo produtivo sobre o qual a dissertação incide;
- **Capítulo 3** – Efectua-se uma contextualização do estado da arte do problema abordado. Através de uma pesquisa bibliográfica abordando a matéria-prima em estudo, a cortiça; um exame sobre a origem, o impacto, a problemática envolvente da incidência e a remediação da contaminação por 2,4,6-tricloroanisol (TCA) e as técnicas de detecção/quantificação deste composto na cortiça;
- **Capítulo 4** – Apresenta-se a hipótese de trabalho “Com a trituração da amostra de cortiça previamente à análise, em detrimento da análise em apara, verificar-se-á um aumento no número de detecções de valores de TCA fora de especificação, na cortiça

de trituração”. Expõe-se a metodologia de ensaios desenvolvida e aplicada, com os respectivos resultados e conclusões alcançadas;

- **Capítulo 5** – Apresenta-se um estudo adicional, uma caracterização da incidência de valores de TCA, isto é, um perfil de TCA nas diversas etapas que compõem o processo produtivo da rolha para espumosos. Com objectivo de expor a realidade resultante do actual controlo de TCA na recepção das cortiças;
- **Capítulo 6** – Neste capítulo é efectuado uma apreciação final com base nas conclusões dos dois estudos realizados no âmbito da presente dissertação.
- **Capítulo 7** – Neste último capítulo apresentam-se algumas sugestões de trabalho futuro relevantes para a temática em foco.

Caso de Estudo

2.1 A Corticeira Amorim

O sector da cortiça, o segundo sector florestal que mais contribui nas vendas ao mercado externo (20,5% - 2011), representa para Portugal um motivo de orgulho, tornando-o no líder mundial nas exportações desta matéria (64,7%), com um volume de 845,370 milhões de euros registado em 2012 (APCOR, 2013).

O Grupo Amorim é uma das maiores multinacionais portuguesas, com origens no negócio da cortiça em 1870 e é hoje líder mundial neste sector (35 % da transformação mundial de cortiça - Amorim, 2013).

Com uma forte preocupação pelo desenvolvimento sustentável e pela responsabilidade social, o grupo objectiva o crescimento sustentado, apostando na diversificação das suas áreas de negócios através do investimento, contínuo, nos mais diversos sectores e áreas geográficas. Contudo, não se esqueceu da sua origem e principal fonte de rendimentos, a cortiça, iniciando na década de 60, um processo de verticalização e internacionalização deste negócio.

Sob o lema "nem um só mercado, nem um só cliente, nem uma só divisa, nem um só produto" apresentou a cortiça ao mundo e apostando continuamente na investigação e desenvolvimento associou, indissociavelmente, a inovação e um crescente valor acrescentado a esta matéria-prima.

A Corticeira Amorim, fundada em 1963, possui cinco principais unidades de negócio: matérias-primas, rolhas, revestimentos, aglomerados compósitos e isolamentos (Figura 2). Unidades que a levaram a participar e destacar em sectores tão diversos como o têxtil, imobiliário, financeiro, de telecomunicações, turismo, aeronáutico, construção e vinícola. Apresenta uma carteira de mais de 15 mil clientes activos em 103 países, com um volume de negócios superior a 495 milhões de euros.

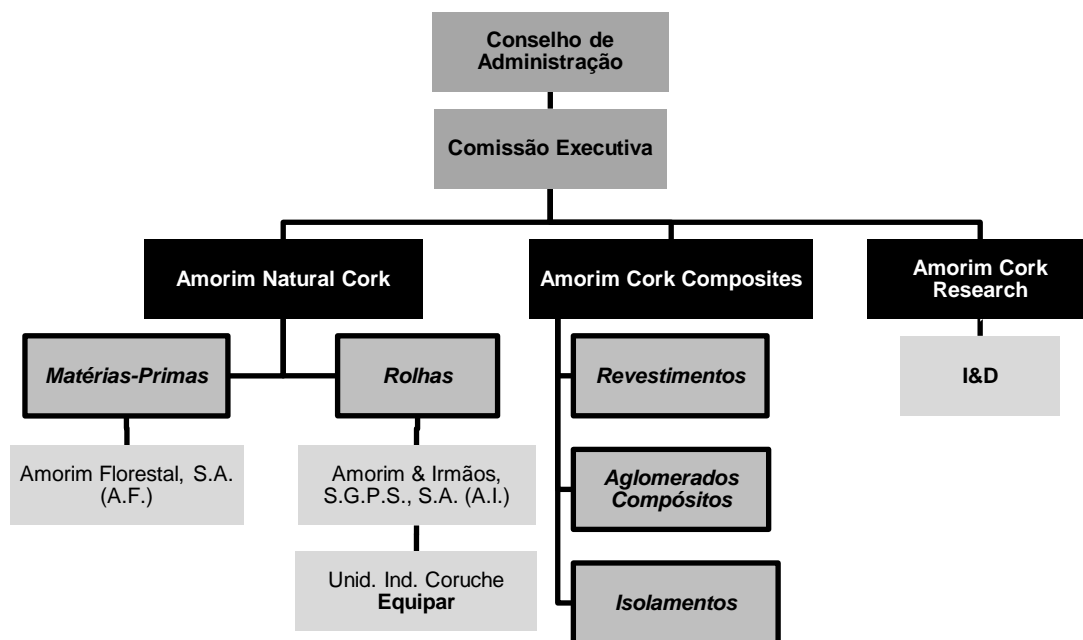


Figura 2 - Organograma da Corticeira Amorim

Uma das empresas que mais contribui para os resultados da Corticeira Amorim é a Amorim & Irmãos S.G.P.S. S.A., que por sua vez conta com oito unidades industriais de rolhas em Portugal e 22 *sales companies* no estrangeiro. A unidade industrial Equipar, pertencente à Amorim & Irmãos, é uma empresa de produção de rolhas técnicas adquirida, na totalidade, pelo grupo em 2006. Esta unidade encontra-se situada em Coruche e tem um quadro de pessoal com um efectivo de 164 colaboradores.

2.2 UI-Equipar, Actividade e Produtos

A Unidade Industrial Equipar (UI-Equipar, Figura 3) encontra-se subdividida em quatro secções dedicadas à produção de diferentes produtos, a dedicada à produção de rolhas de cortiça aglomerada, a Aglomerada; a dedicada à produção de rolhas técnicas com disco, a Twin Top; a dedicada ao tratamento e marcação de rolhas, a Distribuição e a dedicada ao fabrico de granulados, a Trituração.



Figura 3 - Unidade Industrial Equipar, Coruche.

No seu leque de produtos destacam-se, as rolhas:

Tabela 1 - Principais tipos de rolha produzidos na UI-Equipar. Adaptado das folhas de especificação de produto da Amorim & Irmãos.

Figura	Rolha	Acabada	Semi-acabada
	Twin Top® Uma rolha técnica constituída por um corpo de cortiça aglomerada e dois discos de cortiça natural nas extremidades. Uma rolha ideal para vinhos frutados com longos períodos de estágio na garrafa;		X
	Aglomerada Uma rolha formada por um corpo de granulado aglomerado pela acção de produtos aglomerantes. Ideal para vinhos de consumo rápido. No quais o factor preço aliado à boa performance são determinantes.	X	X
	Advantec® e Advantec Colours® Trata-se de uma rolha aglomerada com um revestimento colorido, ideal para vinhos de grande rotação. Uma rolha de valor acrescentado, na qual todas as medidas preventivas e correctivas ao combate ao TCA, desenvolvidas pela Amorim, estão incorporadas. No caso da Colours, dotada de um revestimento alternativo com um maior leque de cores.	X	X
	Aglomerada para Espumosos Uma rolha aglomerada destinada a bebidas com gás de consumo rápido, em que a gama de pressão interna não exceda os 5 bar.	X	X

E os granulados:

- Granulado RCT (Rolha Champanhe Técnica)**
 Um granulado de cortiça de maior granulometria, com grânulos de diâmetro a variar entre os três e os sete milímetros (RCT 3/7);
- Granulado RA (Rolha Aglomerada)**
 Um granulado de cortiça de granulometria intermédia, com grânulos de diâmetros compreendidos entre os dois e os três milímetros (RA 2/3);
- Granulado RN (Rolha Neutrocork)**
 Um granulado de cortiça de granulometria fina, com grânulos de diâmetro entre um e dois milímetros (RN 1/2);

- **Granulados MD/BD, AD e ADT (Subprodutos)**

Granulados não destinados à produção de rolhas. Granulados de cortiça provenientes da trituração da cortiça e representativos da sua fracção de menor dimensão, com grânulos de diâmetros a variar entre o meio e os dois milímetros (MD/BD 0,5/1; AD 0,5/1 e 1/2; ADT 1/2). É relevante referir que as Terras, a fracção de menor valor da cortiça, apresentam diâmetros de grânulos de zero a dois milímetros.

2.3 Caracterização do Processo em Estudo

O presente estudo debruçou-se sobre a recepção de cortiça no armazém da Trituração. Numa primeira fase, no controlo de cortiça previamente à trituração e, numa segunda fase, na produção da rolha para espumosos.

2.3.1 Controlo de TCA na Recepção de Aparas

O controlo de TCA na recepção de aparas inicia-se com a chegada das guias de apara de cortiça ao armazém (apara Refugo, Broca e Especial). No momento da descarga da cortiça, é efectuada uma amostragem pelos colaboradores da secção da Trituração. Esta amostragem é efectuada para um saco de plástico de 11L e é devidamente identificada com o tipo de apara, a data, o número de guia e a origem da mesma.

Após a recolha, as amostras seguem para o laboratório da unidade onde serão analisadas. Esta análise resume-se à redução de dimensão das pranchas ou tiras, no caso da apara Refugo ou Broca respectivamente (com excepção da Especial), de modo a permitir a sua maceração em frascos de boca larga de 2,0L. A maceração é efectuada com a adição de uma solução hidroalcoólica a 12% v/v (EtOH).

Após a preparação da maceração, estas seguem para uma estufa regulada a 40°C onde permanecem durante cinquenta minutos e de onde são retiradas para serem pipetadas. Segue-se a pipetagem de 10 ml da solução de maceração e de 100 µl de uma solução de padrão interno, com vinte ppts de 2,3,6-tricloanisol, para um vial de cromatografia onde previamente se havia colocado duas a três gramas de cloreto de sódio.

Da pipetagem as amostras seguem para quantificação no cromatógrafo cujos resultados irão decidir o consumo ou a segregação da guia de apara de cortiça.

No seguinte fluxograma (Figura 4) é possível observar as etapas do procedimento de controlo de TCA na recepção de aparas:

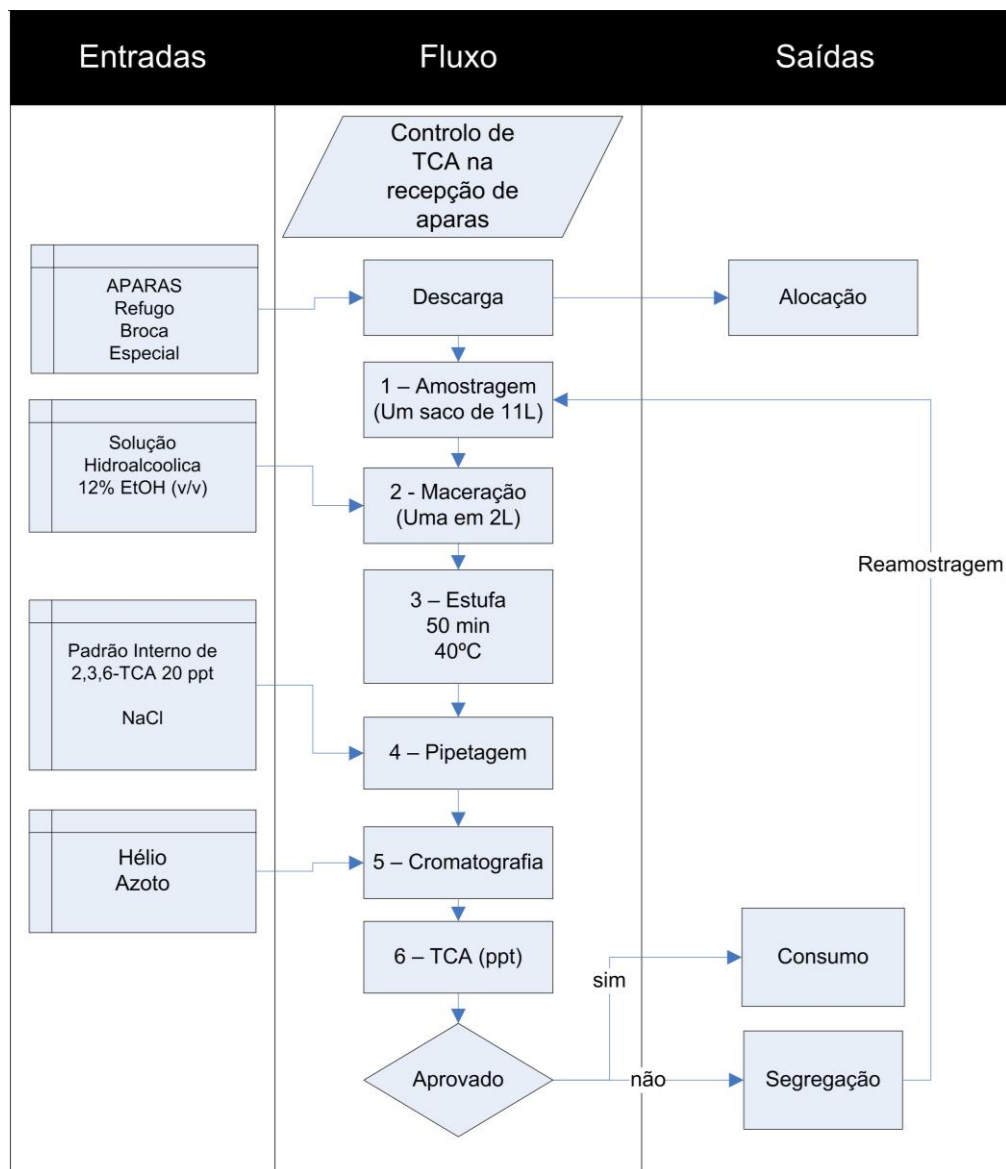


Figura 4 - Fluxograma do controlo de TCA na recepção de aparas.

2.3.2 Processo Produtivo da Rolha para Espumosos

O processo produtivo da rolha para espumosos inicia-se com a trituração das aparas de cortiça em granulado RCT.

Trituração

O objectivo da trituração é a produção de granulados de cortiça quer para o consumo na própria Unidade quer para a expedição/venda.

Nesta pode-se distinguir seis etapas, para o modelo RCT:

- **Etapa 1 – Grande Trituração**
 - Mistura dos vários tipos de apara no moinho MDT, composição definida, redução a Broken;
 - Extracção de pesados;
- **Etapa 2 – Granulação**
 - Limpeza do Broken, separação de Terras (redes de 1, 6 e 14 mm);
 - Secagem do Broken;
 - Separação por calibres e Terras (redes de 1, 6 e 8 mm);
 - Moinhos K600 (6 ou 8 mm) e K800 (12 e 14 mm);
 - Extracção de ferrosos;
- **Etapa 3 – Rotex 1**
 - Crivagem (crivos 0,487; 1,26; 2,38; 3,42; 5,37; 7,86 mm);
 - Remoção de Terras;
- **Etapa 4 – Mesas Densimétricas e Rotex 2**
 - Separação do granulado por densidade;
 - Moinho MIM (finos, crivo 6mm);
 - Rotex 2 (crivos 0,487; 1,26; 2,38; 3,42; 5,37; 7,86 mm);
 - Obtenção de:
 - MD/BD 0,5/1;
 - AD 0,5/1;
 - AD 1/2;
 - ADT 1/2;
 - RN 1/2;
 - RA 2/3;
 - **RCT 3/7** (RCT 3/5 + RCT 5/7);
 - Controlo da qualidade;
- **Etapa 5 – Ensilagem/Ensaque**
 - Armazenagem em silo dos calibres RCT e RA para consumo interno para rolhas, AD e Terras para expedição;
 - Ensaque em Big Bags (BB) do RCT, RA e RN de expedição e restantes calibres;
- **Etapa 6 – Armazenagem e Expedição**
 - Armazenagem e expedição de BB.

Após a fase de trituração, na etapa 4, à saída das mesas densimétricas tem-se o granulado RCT que irá ser utilizado na produção da rolha para espumosos. Este pode ser encaminhado directamente para a extrusão (consumo sem ROSA) ou para o sistema ROSA Hitec.

Sistema ROSA Hitec

É relevante referir que após uma pesagem do granulado RCT (à saída do ciclone das mesas densimétricas – ponto de amostragem do estudo) efectua-se uma alimentação directa, por transporte pneumático, ao sistema ROSA Hitec (Figura 5).

O ROSA Hitec é um processo de remoção/mitigação de TCA de granulado RCT, através do recurso a quantidades controladas de vapor de água que, sobre pressão, reduz os níveis de TCA do granulado.

Neste processo também ocorre a correcção da humidade sem afectação da massa volúmica do granulado RCT.



Figura 5 - Sistema ROSA Hitec.

Já num dos dois silos de RCT da extrusão da Aglomerada (capacidade = 9 800 Kg), o granulado é submetido a um período de estabilização mínimo de doze horas (estabilização da massa volúmica). Após o período de estabilização, inicia-se o consumo do granulado na etapa de extrusão dos corpos.

Extrusão RCT – AGLO

A extrusão – AGLO é constituída por quatro linhas de extrusão, cada uma composta por dois lados, cada um com oito extrusoras. Destas quatro linhas, três são dedicadas à extrusão de granulado RCT (Figura 6) e uma à de granulado RA.

Nesta etapa o granulado RCT, tratado ou não tratado, é utilizado na fabricação de corpos de RCT.

O processo requer um granulado com uma especificação de humidade de sete e meio a nove e meio, em percentagem. Para a produção de um corpo com um comprimento e diâmetro consoante as dimensões do produto final.

Como matérias-primas, tem-se:

- Granulado RCT;
- Água;
- Cola;
- Latex;
- E óleo parafínico.

Antes de se dar a extrusão, as matérias-primas são misturadas nas misturadoras, ou mexedeiras, segundo as receitas estabelecidas e segundo uma ordem bem definida com intervalos de mistura entre adições. Primeiro, introduz-se o granulado RCT; controla-se, e se necessário corrige-se, a humidade (com água); segue-se a cola, um período de mistura; o latex, um período de mistura e, finalmente, o óleo parafínico seguido de mais um período de mistura.

Após a preparação da mistura, esta é depositada num carro de abastecimento que se encarrega de abastecer as extrusoras.

A extrusão ocorre a uma temperatura de 120 a 150°C. É extruído, continuamente, um bastão de cortiça aglomerada que, após o corte com recurso a lâminas, origina os corpos que por sua vez alimentam os tapetes rolantes que terminam nas girafas de alimentação dos cestos de corpos (aproximadamente 20 000 corpos por cesto).



Figura 6 - Extrusão RCT – AGLO. 1 - Misturadora; 2 - Linha de extrusão.

Após a extrusão, os corpos seguem para armazenamento nos silos até serem necessários à alimentação das linhas de rectificação.

Rectificação AGLO

Na rectificação os corpos sofrem os acabamentos mecânicos que os transformam em rolhas, isto é, adquirem as dimensões das rolhas pretendidas.

A rectificação AGLO (Figura 7) é constituída por catorze linhas alimentadas por sete silos de corpos. Uma linha é por sua vez constituída por três subdivisões, uma divisão dedicada à correcção do diâmetro, nas ponçadeiras, com um total de catorze ponçadeiras; uma divisão dedicada à correcção do comprimento, nas topejadeiras, com um total de doze topejadeiras; e, por último, uma dedicada aos acabamentos finais como a rectificação de chanfros (rectificação dos vértices nos topos das rolhas), nas chanfradeiras, num total de nove chanfradeiras. Existem ainda duas máquinas que exercem a uma dupla função de topejamento e de chanfragem.



Figura 7 - Linhas e cestos da rectificação AGLO.

No final de cada linha encontra-se um cesto da mesma dimensão que os da extrusão. Esta etapa apresenta uma produção aproximada de um cesto a cada duas a duas horas e meia.

Uma combinação de dois destes cestos (aproximadamente 40 000 rolhas) irá ser lavada na próxima etapa, a lavação.

Lavação AGLO

A etapa lavação AGLO (Figura 8) é constituída por seis máquinas responsáveis por conferir às rolhas uma superfície homogénea e a estabilidade química. Duas destas encontram-se destinadas à lavação da rolha Advantec e as restantes às lavações do tipo Natural (ou CL0), do tipo Standard (STD ou CL2000) e do tipo Cerveja.

As rolhas são alimentadas pelo topo das máquinas de lavação onde são lavadas com recurso a peróxido de hidrogénio, soda cáustica, tintas e coadjuvantes. Uma lavação tem uma duração consoante o seu tipo.



Figura 8 - Lavagem AGLO. Máquina de lavagem nº2 e um cesto de rolhas lavadas.

Após a etapa de lavagem, as rolhas seguem para a etapa de escolha.

Escolha AGLO

Na etapa de escolha AGLO (Figura 9), as rolhas são avaliadas e segregadas segundo a existência de defeitos. Avaliam-se ambos os topos, superior e inferior, e o corpo das rolhas. Esta escolha pode ser efectuada com recurso a máquinas autónomas, a escolha electrónica, ou em casos especiais efectuada manualmente por colaboradores especializados.

Caso seja detectada a existência de algum defeito nas rolhas, estas são direccionadas para um de dois destinos, o rebaixe (reaproveitamento através de rectificação, rolhas de dimensões inferiores), ou para lenhas (defeitos acentuados, rolhas impróprias para outro calibre de rolha, direccionadas para outros produtos de menor valor acrescentado).



Figura 9 - Escolha AGLO. Escolha electrónica.

Após esta etapa as rolhas vão para o supermercado (stock mínimo definido para cada calibre) de onde se abastecem a etapa de embalagem (expedição de rolha semi-acabada para as *sales companies*) e a etapa de marcação, na Equipar Distribuição (EQD).

Embalagem AGLO

Nesta etapa as rolhas são embaladas e contadas consoante o seu destino. Destino estipulado pelo tipo nota de encomenda, de stock ou de *sales companie*. Estas são embaladas em sacas de ráfia, tipicamente com 5 000 rolhas, que por sua vez são paletizadas, identificadas e encaminhadas para armazenagem.

Marcação

De acordo com as necessidades expressas por via de uma nota de encomenda, as rolhas poderão ser marcadas com a marca do cliente ou com qualquer outro símbolo (Figura 10). Esta marcação poderá, por sua vez, efectuar-se quer com recurso à marcação com tinta (no corpo), quer com recurso à marcação por fogo (no corpo, no topo ou em ambos).



Figura 10 - Rolhas Aglomeradas, marcada a fogo na esquerda e a tinta na direita.

Tratamento

Após esta marcação, as rolhas recebem um tratamento, tipicamente com um elastómero e silicone que actua nas forças e inserção e extracção na garrafa. Após o tratamento, as rolhas são encaminhadas para a estação de embalagem de produto acabado, onde são contadas, analisadas quanto à presença de metais e embaladas em sacos de plástico e caixas. Posteriormente, estas caixas seguem para armazenagem até à sua expedição.

No fluxograma da página seguinte (Figura 11) é possível observar as etapas do processo produtivo da rolha para espumosos:

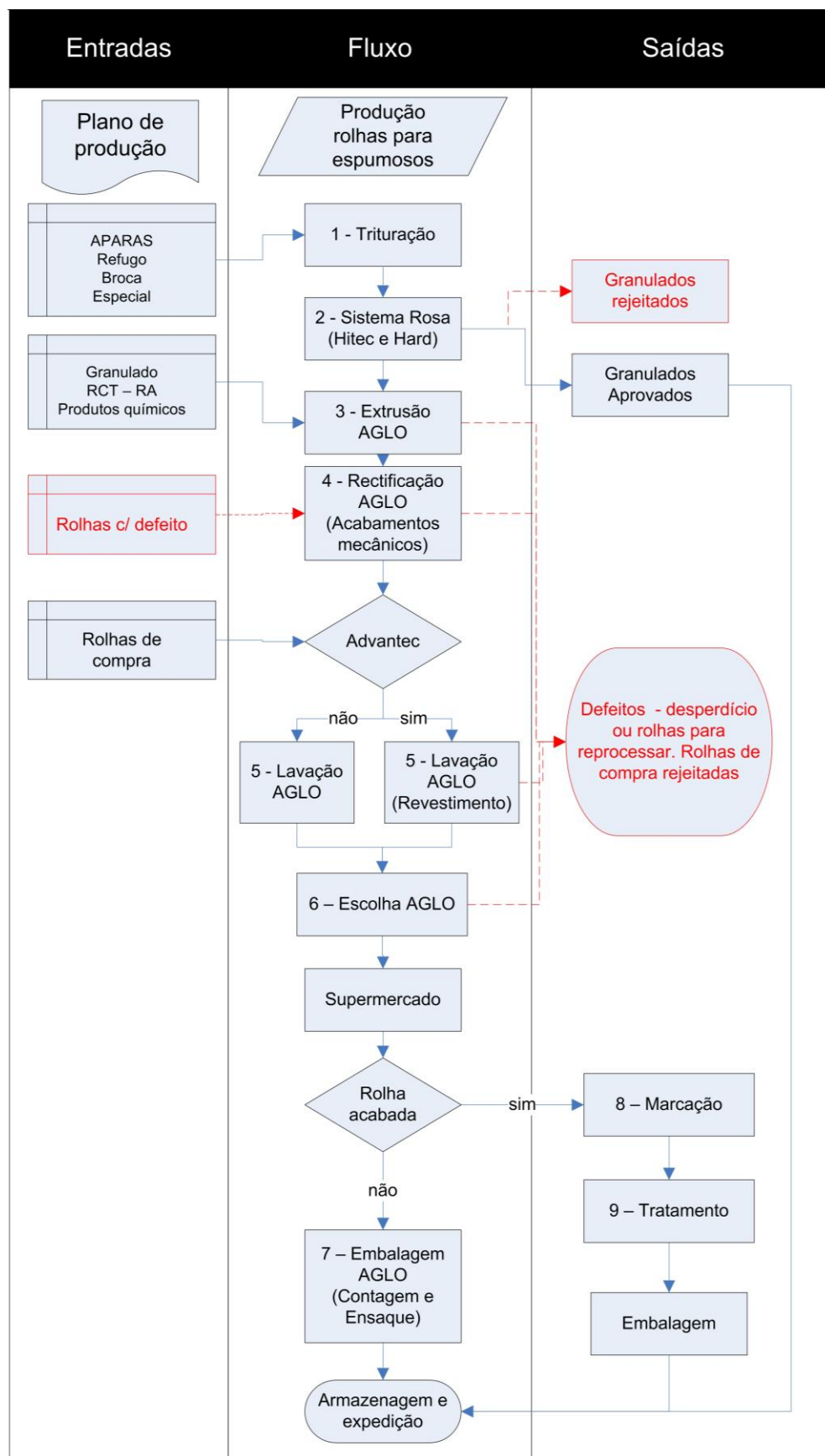


Figura 11 - Fluxograma do processo produtivo da rolha para espumosos

Estado da Arte

3.1 A Cortiça

A cortiça é uma matéria-prima altamente valorizável, desde a sua aplicação mais rentável, a rolha natural, passando pelas rolhas técnicas aos subprodutos resultantes da sua transformação.

A cortiça é extraída do sobreiro, *Quercus Suber L.*, uma árvore de porte médio (quinze a vinte metros), de folha persistente com um tempo médio de vida de cento e setenta a duzentos anos (Oliveira e Oliveira, 2000). É uma espécie autóctone da região mediterrânica com grande nível de adaptação ao clima de verões quentes e secos por vezes impugnados de incêndios (Pereira, H., 2006; Oliveira G., Costa A., 2012). É da adaptação a estas adversidades (défice de água, etc) que surge a cortiça, uma camada protectora do tronco, um material de baixa densidade (aproximadamente 0,16 gramas por centímetro cúbico), térmica e acusticamente isolante e com competências invejáveis de compressibilidade, elasticidade e impermeabilidade (Pereira, H., 2006). Com uma grande resistência mecânica, apresenta-se ainda como um material reciclável, reutilizável e renovável (Natividade, 1950).

A cortiça não é mais que a periderme, um tecido composto por diversas camadas de células formadas maioritariamente por suberina (45%, elasticidade), alguma lenhina (27%, composto de ligação), celulose e polissacarídeos (12%), taninos (6%, coloração), ceróides (5%, impermeabilidade) e cinzas e outros compostos (5%). A suberina é uma mistura de ácidos fenólicos ligados a longas cadeias de ácidos gordos (C14-C30) e a lenhina um polímero de três monómeros de fenilpropanoide (álcool de p-hidroxi-cinamil, álcool de coniferil e álcool de sinapil).

Este material, também denominado de tecido suberoso, resulta da capacidade de regeneração contínua e uniforme da felogene do sobreiro ao longo de toda a sua vida (Oliveira e Oliveira, 2000). É do ciclo de regeneração desta camada que surge a sua potencialidade explorativa e a justificação para o cultivo em grande escala desta espécie.

3.1.1 O Montado

O cultivo do *Quercus Suber L.*, em montado, ocupa mundialmente 2,139 milhões de hectares com cerca de 1,4 milhões na região oeste mediterrânica, dos quais 736 775 se situam em Portugal e representam cerca de 50% da capacidade produtiva mundial. A restante capacidade encontra-se localizada em Espanha (31%), Itália, França e no norte de África (Marrocos, Tunísia e Argélia) (APCOR, 2013).

Com um forte peso na silvicultura portuguesa, onde representa cerca de 23% da sua área florestal, o montado têm uma grande importância a nível ecológico, assegurando o habitat a uma grande biodiversidade de fauna e flora, um “*santuário de biodiversidade*” (APCOR, 2013). Encontra-se protegido por lei mas encontra-se em declínio, enfrentando grandes obstáculos, desde o extenso período de entrada em exploração, de 20 a 30 anos, ao desenvolvimento urbanístico e à competição de outras silviculturas como o pinheiro e o eucalipto.

A exploração da cortiça (Figura 12) inicia-se, habitualmente no verão, após a árvore atingir 0,7 m de perímetro a 1,3 m do solo, com a primeira camada do sobreiro, a cortiça virgem (Gil, L., 2012).

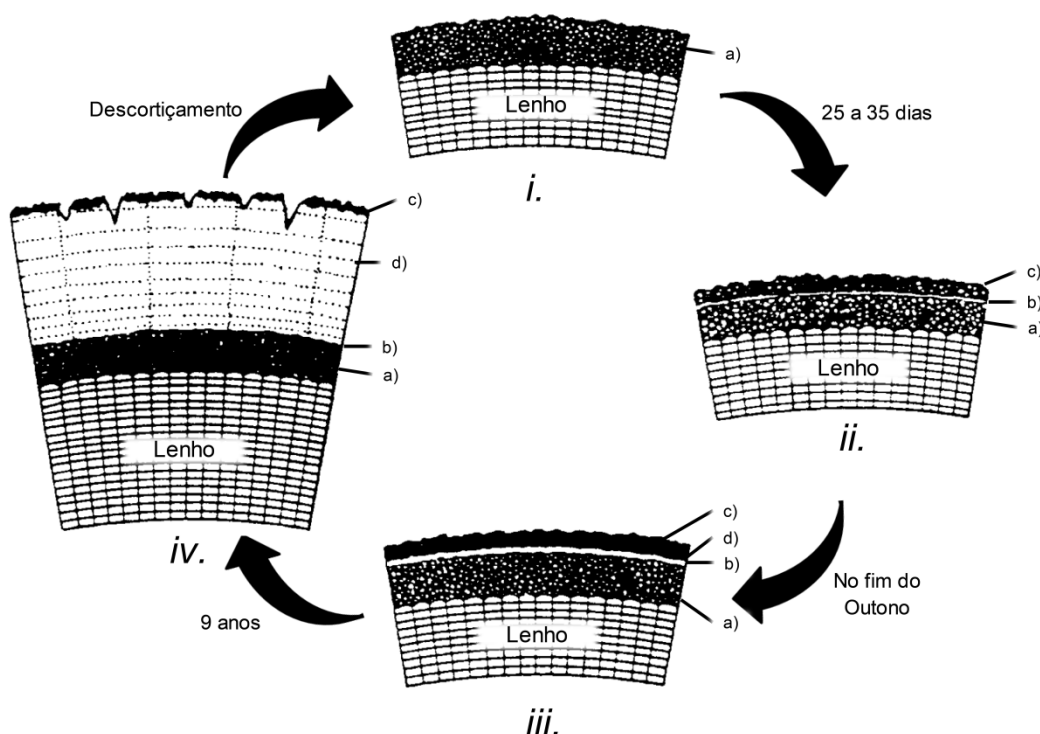


Figura 12 - Ciclo de exploração da cortiça de reprodução: a - Floema; b - Felogene e Feloderme; c – Costa; d – Cortiça; Adaptado de Natividade, 1950.

A cortiça virgem, retirada após 20 a 30 anos, é formada pela primeira felogene e apresenta características altamente irregulares. Características morfológicas como anéis de crescimento não concêntricos e uma superfície externa intensamente fendilhada são alguns dos factores

que transformam este material num material de baixo interesse económico. Após a recolha deste material, ocorre a morte do felogénio e inicia-se a formação da cortiça de reprodução com a formação de um novo felogénio de origem traumática. Chama-se cortiça de reprodução à segunda camada de cortiça do sobreiro, a secundeira, e às seguintes tiradas de nove em nove anos denominadas de amadias. São estas, as amadias, que apresentam as características e as potencialidades para a comercialização lucrativa da cortiça (Silva, M., 2010).

3.1.2 Qualidade da Cortiça

Um dos aspectos mais importantes a ter em conta é a qualidade da cortiça. Esta qualidade, traduzida na sua homogeneidade, propriedades físicas, mecânicas ou químicas; é usualmente associada praticamente às condições do meio. No entanto, tem sido demonstrado que apesar desta influência, existe um forte impacto das características genéticas de sobreiro para sobreiro (Silva, M., 2010).

A qualidade da cortiça é afectada pela sua porosidade – o número de lentículas por unidade de superfície, a sua forma e dimensões; pelo prego – pequenas aglomerações de tecido constituído por células fortemente lenhificadas em detrimento do tecido suberoso; pelo verde – regiões bem definidas com elevados teores de humidade; pelo marmoreado – manchas azuis, consequentes da proliferação de um fungo de coloração azul (*Melophia ophiospora* Sacc.) (Liese et al., 1983); pela esfoliação – regiões de separação entre camadas de células (Carvalho, 1989); pelo engiado – fendas anormalmente profundas e largas perpendicularmente à direcção radial; e pelo ataque de animais e pragas, como a formiga (cortiça formigada), a cobrilha (cortiça cobrilhada) e aves (cortiça picada).

3.1.3 Preparação da Cortiça

A preparação da cortiça efectua-se segundo o Código Internacional das Práticas Rolheiras (CIPR).

À chegada ao estaleiro, na etapa de recepção da cortiça, a cortiça é devidamente identificada de forma a assegurar a sua rastreabilidade. Segue-se a etapa de estabilização da cortiça, onde as pranchas de cortiça são armazenadas em pilhas sobre um pavimento que assegure o escoamento de águas, e no sentido perpendicular entre o vento dominante e o seu comprimento, de forma a facilitar a circulação do ar nas pranchas. Nesta etapa a cortiça deverá estabilizar o seu teor de humidade por um período superior a seis meses.

Após a etapa de estabilização efectua-se a primeira cozedura, realizada por imersão total das pranchas em água a ferver durante sensivelmente uma hora. Extraem-se substâncias hidrossolúveis e aumenta-se a espessura e a elasticidade.

À cortiça cozida é necessário aplicar mais uma etapa de estabilização em que se aplanam as pranchas e se objectiva um teor de humidade entre 8-16% (uma a quatro semanas). Condições favoráveis ao traçamento realizado na etapa da escolha das pranchas. Esta etapa é crucial no desenvolvimento da microflora responsável pelo aparecimento do TCA, que por sua vez é favorecido pelas condições de humidade, calor e tempo decorrido (quanto mais prolongado mais perigoso).

Na etapa da escolha das pranchas, a cortiça é classificada em função da espessura e qualidade, aspectos visuais que determinam o seu destino. São elaborados lotes segundo os diferentes calibres, o delgado, cortiça para a produção de discos; o cheio, cortiça para rolha natural e de Refugo para trituração, cortiça de reprodução de baixa qualidade.

A etapa final da preparação da cortiça é o armazenamento das pranchas em que se garante que a cortiça retém as características físicas e sanitárias (estabilidade), que também devem ser asseguradas durante o transporte até à sua transformação.

A selecção da cortiça tem ainda uma atenção redobrada para a presença de cortiça queimada, calços e mancha amarela (indicativa da presença dos organismos responsáveis pelo aparecimento do 2,4,6 – TCA). Esta selecção é realizada à recepção e na escolha das pranchas.

3.1.4 Cortiça de Trituração

A cortiça de trituração é constituída por Refugos e bocados cozidos, a apara Refugo; por cortiças provenientes da transformação em rolha natural, a apara Broca; e por cortiças resultantes do fabrico de discos, a apara Especial (Figura 13).



Figura 13 - Cortiça de trituração; A – Apara Refugo; B – Apara Broca; C – Apara Especial.

No armazém da trituração, a cortiça é recepcionada e armazenada até ao seu consumo que se efectua segundo a metodologia FIFO (*first in, first out*). Sendo relevante referir que no recepcionamento existe uma disparidade entre os três tipos de aparas, isto é, o tempo que decorreu desde a etapa de cozedura à sua chegada.

Após a fase de preparação da cortiça enquanto a apara Refugo é directamente encaminhada para as unidades de trituração, às aparas Broca e Especial acresce a duração de mais uma fase, a fase de fabrico de rolhas e de discos, a duração de mais uma etapa de acumulação de apara e a duração de mais uma etapa de transporte.

3.2 A Contaminação dos Vinhos

A contaminação dos vinhos por TCA encontra-se muitas vezes associada ao uso do termo *cork taint*, um termo impróprio visto que não é a cortiça que afecta o vinho mas que pode ficar contaminada com TCA (e outros compostos) e por sua vez transmitir este composto ao vinho (Amorim Media Kit, Abril de 2007). Este termo sugere ainda que a cortiça é principal causa do TCA, no entanto este pode ser encontrado numa panóplia de produtos que nunca estiveram em contacto com algum produto de cortiça (Amorim Media Kit, Abril de 2007).

3.2.1 Halofenóis, a Origem do Problema

O contacto do montado de sobro com biocidas e químicos prejudiciais (clorofenólicos) foi consideravelmente adjuvado pelo sinergismo verificado nestes locais entre a pecuária, a agricultura e a exploração de madeira.

A adsorção de clorofenóis no solo foi caracterizada por Jensen (1996), que afirmou que esta se verificava consoante a constante de dissociação do clorofenol e o pH do solo. Mais, que entre os diferentes clorofenóis existem diferentes susceptibilidades de biodegradação, susceptibilidades dependentes do grau de cloração, da posição relativa destes átomos de cloro ao grupo hidroxilo, da humidade, da temperatura, do pH, do conteúdo em matéria orgânica, da concentração de oxigénio e do potencial de redução do solo.

Os solos de montado em Portugal são, na sua maioria, pouco ricos em matéria orgânica, de baixo pH (ácidos) e arenosos. Características de solos aeróbicos que favorecem a persistência (por um extenso período de tempo) e consequente acumulação de cloroanisóis, sucessores dos clorofenóis (Oliveira, M.A, Oliveira, L., 1991).

Sefton e Simpson (2005) aludem para as estimativas de Detrick (1977) e Paasivirta (1978), que indicam a utilização de aproximadamente 200 000 toneladas por ano de clorofenóis em todo mundo até finais da década de setenta. Estes compostos apresentam inúmeras aplicações, desde fungicidas, herbicidas, insecticidas, conservantes de madeira, agentes antimicrobianos e outros. É de consenso geral entre investigadores que, quantitativamente, é esta a principal fonte de clorofenóis na natureza.

O uso abrangente de clorofenóis derivou das suas características:

- Compostos ácidos, polares e lipossolúveis;
- Uma síntese fácil e de baixo custo;
- De alta toxicidade;
- Um grande espectro de acção.

Actualmente, a utilização de clorofenóis é proibida na Europa, mas ainda se nota uma vasta utilização na Ásia, América do Sul e África.

O norte de África é uma região produtora de cortiça que inclusive é exportada para Portugal.

Nota-se ainda a utilização, na Europa, de bromofenóis como substitutos destes clorofenóis (Coque et al., 2006 – p.16).

Formação de halofenóis:

A formação de clorofenóis pode ocorrer da reacção, em solução aquosa, entre átomos de cloro e átomos de fenol.

Um dos caminhos para a formação de compostos clorados é a biossíntese. Esta biossíntese pode ser observada pela acção de Basidiomicetas, microorganismos que também são capazes de sintetizar clorofenóis.

O fenol pode ser de origem humana, encontrado em resinas e polímeros sintéticos, ou de origem ambiental, presentes na madeira, na água, nas uvas e no vinho.

Existem seis principais halofenóis, precursores dos haloanisóis, que possuem um papel relevante na contaminação de vinhos:

- O 2,4-diclorofenol (2,4-DCP);
- O 2,6-diclorofenol (2,6-DCP);
- O triclorofenol (TCP);
- O tetraclorofenol (TeCP);
- O pentaclorofenol (PCP);
- E o tribromofenol (TBP).

O TCP resulta da reacção electrofílica entre o cloro e o fenol. Nesta reacção formam-se, em menor quantidade, 2- e 4-clorofenol; como compostos intermédios, 2,4-DCP e 2,6-DCP; e em maior quantidade o TCP (Burttschell et al., 1959). Este composto pode ser formado pela prática de branqueamento de rolhas de cortiça que, até ser descontinuada, era efectuada com o recurso a hipoclorito de cálcio. Substância que é considerada como potenciadora do aumento dos níveis de TCP nas rolhas. Actualmente, o branqueamento de rolhas é atingido com recurso a peróxidos.

Hervé e Burns (2004, 2014) evidenciaram a formação de TCP por substituição electrofílica, resultante do uso de produtos clorados na indústria vinícola. Para tal efectuaram duas experiências. A primeira em que procederam à lavagem de contraplacado com uma solução diluída de lixívia comum (10%); e a segunda em que procederam à adição directa de lixívia a amostras de vinho tinto. Na primeira experiência a análise do contraplacado não evidenciou a presença de TCP, facto que não se verificou na análise efectuada após a lavagem, onde se

detectou um valor superior a 1700 ng/g. Na segunda experiência verificou-se que após a adição de apenas duas gotas de lixívia, as amostras, de 125 ml, registaram valores de TCP superiores a 1000 ng/L e que após a adição de vinte gotas estes valores dispararam para cerca de 20000 ng/L.

O TeCP não é um composto que ocorra naturalmente no meio ambiente, podendo ser encontrado em conservantes de madeira à base de pentaclorofenol (Penta, Dowicide, Penchlorol e Pentachloral). Estes conservantes foram amplamente utilizados na década de setenta mas logo restringidos na de oitenta, no entanto, ainda hoje se pode encontrar vestígios em adegas construídas em finais da década de noventa.

O PCP pode ser encontrado em consequência da síntese por fungos, da presença na constituição de pesticidas e da substituição electrofílica, uma reacção espontânea entre o cloro e as fontes de fenol.

O TBP forma-se a partir da reacção espontânea entre o bromo e o fenol. Este composto é utilizado como retardador de chamas e na conservação da madeira (barris, tectos e estruturas das adegas).

3.2.2 A Contaminação do Vinho por TCA, a Rolha como Contaminante

A microflora responsável pelos desvios organolépticos dos vinhos pode ser endógena da cortiça, ou ter sido adquirida por contaminação numa das diversas fases da sua transformação, desde a preparação da cortiça à fabricação da rolha e transporte deste produto final. É relevante referir que o conteúdo microbiano da cortiça é elevado nas etapas iniciais, na sua preparação, e vai diminuindo conforme se aproxima das etapas finais, mais próximas do produto final.

As contaminações atribuídas à cortiça têm a rolha como elemento contaminante, a sua origem poderá surgir da:

- Contaminação da cortiça no montado;
- Contaminação da rolha durante a fabricação;
- Contaminação da rolha durante o transporte (mau acondicionamento);
- Contaminação da rolha durante o armazenamento (a rolha como um elemento de transmissão da contaminação da adega);

A contaminação, isto é, a distribuição dos compostos geradores de *off-flavours* entre a rolha e o vinho, dependerá da afinidade destes compostos na rolha e da sua solubilidade no vinho. Compostos que possuam uma maior polaridade tenderão a distribuir-se preferencialmente no

vinho (maior contaminação), enquanto compostos não polares tenderão a sofrer um menor nível de extracção pelo mesmo (menor contaminação).

3.2.3 Haloanisóis, o Problema

Os haloanisóis são compostos extremamente voláteis, de fácil transmissão aérea e com grande capacidade de adsorção e absorção nos mais variados materiais.

De todos os haloanisóis é possível identificar seis haloanisóis, mais frequentemente detectados em vinhos, responsáveis pela sua deterioração organoléptica:

- O 2,4-dicloroanisol (2,4-DCA);
- O 2,6-dicloroanisol (2,6-DCA);
- O 2,4,6-tricloroanisol (TCA);
- O tetracloroanisol (TeCA);
- O pentacloroanisol (PCA);
- E o tribromoanisol (TBA).

3.2.4 O 2,4,6-Tricloroanisol (TCA)

A molécula de TCA é apolar e é composta por três átomos de cloro, um anel de benzeno e um grupo metóxido (grupo éter, $-\text{OCH}_3$). Através do estudo computacional da molécula é possível observar e compreender a sua estrutura electrónica (Figura 14). Os três átomos de cloro com a sua electronegatividade polarizam o anel de benzeno induzindo-se nele uma carga positiva.

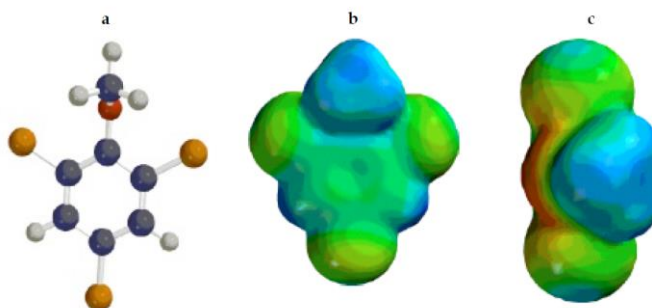


Figura 14 - Modelação computacional da molécula 2,4,6-TCA; Estrutura molecular (a); vista de topo (b) e vista lateral (c) da estrutura electrónica, com as regiões de baixo potencial a azul e a vermelho as de alto potencial. Adaptado de Bowyer, M. e McCluskey, 2002.

A formação do TCA, na cortiça e nas adegas, tem sido alvo de várias hipóteses, mas a única que reúne o consenso e as provas da sua veracidade é a biometilação do TCP a TCA por microorganismos (Coque et al., 2006) como bolores, algumas bactérias presentes no solo (*Streptomyces*) e principalmente por fungos filamentosos (*Trichoderma*, *Fusarium*, *Penicillium* e etc), (Figura 15).

A biometilação, ou O-metilação, é um processo de destoxificação, um mecanismo de redução de toxicidade de compostos clorofenólicos (halofenol), onde se dá a conversão destes compostos nos seus respectivos metil-éteres (anisóis – haloanisol). Este mecanismo é levado a cabo por microorganismos que possuem a enzima halofenol-O-metiltransferase EC211136 (ou clorofenol-O-metiltransferase, CPOMT, segundo Coque et al., 2006).

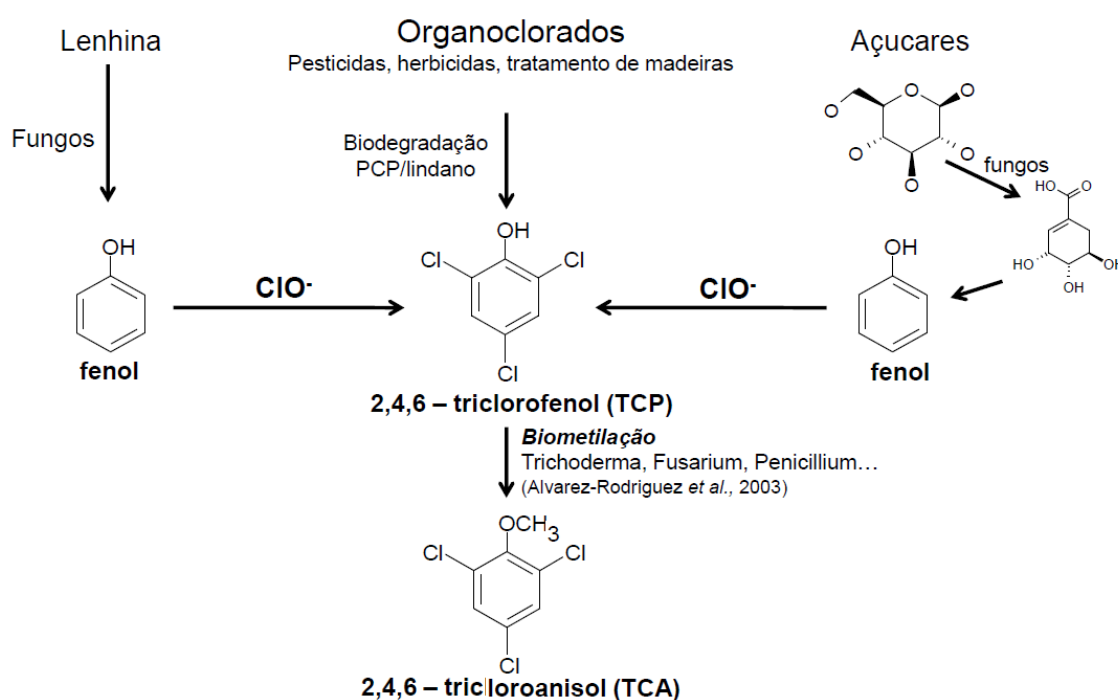


Figura 15 - Mecanismo de formação do 2,4,6-tricloroanisol segundo Coque et al., 2006.

O TCA é muitas vezes associado ao aparecimento de uma mancha amarela, resultante proliferação de uma infecção fúngica. No entanto não é esta a indicação da presença de TCA. Existem inúmeros factores de risco que poderão levar ao aparecimento deste composto:

- Camadas de cortiça com crescimento irregular;
- Condições climáticas anuais irregulares;
- Contacto com superfícies ou áreas contaminadas;
- Descortiçamento fora da época indicada;
- Erro humano na escolha das pranchas (não ser segregada a mancha amarela);

- Processo de cozedura anormal: extracção de fenóis insuficiente ou reutilização de águas possivelmente contaminadas;
- Proliferação de microflora nos vários estágios de estabilização e armazenamento;
- Reinfecção resultante de aumentos de humidade seguidos de altas temperaturas, incrementos de TCA e TCP (Frey, 2005);
- Utilização de pesticidas e fungicidas não aconselháveis ao montado;

A presença de TCA na cortiça é caracterizada pela contaminação heterogénea na árvore, uma contaminação que apresenta uma maior probabilidade de ocorrência no calço (parte da cortiça mais próxima do solo). A localização do TCA oscila imenso dentro da mesma prancha, da mesma tira e até na mesma rolha. Este facto explica o porquê de rolhas com teores de TCA baixos contaminarem o vinho, enquanto outras, com valores superiores, não contaminarem. Surge ainda a questão da absorção e migração deste composto através da rolha.

O TCA é quimicamente estável, isto é, não se degrada no vinho com o tempo. Logo, as variações de concentração registadas em vinhos evidenciam a existência de processos físicos como a absorção/dessorção nas rolhas (Sefton e Simpson, 2005).

Em 1999, Capone provou que as rolhas de cortiça possuem a capacidade de absorver compostos a partir do vinho, incluindo o TCA.

A cortiça apresenta uma grande susceptibilidade de absorção de cloroanisóis presentes na atmosfera, sem necessidade de contacto físico com as zonas contaminadas. Esta absorção encontra-se limitada a uma camada de 2 mm a partir da superfície da rolha (Barker et al., 2001).

Em 2002, Capone contaminou propositadamente com TCA a parte de fora de 48 garrafas de vinho, tanto com rolhas de cortiça natural como rolhas de cortiça aglomerada. Capone utilizou um TCA deuterado, o d5-TCA, de forma a poder distinguir este TCA do TCA endógeno da rolha. O seu objectivo era estudar a permeação do TCA através da cortiça. Aquando da análise, após três anos de engarrafamento, observou-se que nenhum do TCA deuterado havia alcançado o vinho. Este estudo é utilizado por inúmeros investigadores como prova da não migração de TCA através da rolha e da estrutura interna da cortiça.

É de notar que se pode classificar o TCA na rolha, em duas categorias, o TCA não exposto ao vinho, isto é, que não originará contaminação visto que se encontra na matriz interna da rolha, fora do alcance de extracção do vinho; e o TCA exposto ao vinho, o TCA que é susceptível de ser absorvido por se encontrar próximo da zona de extracção do vinho. Em 2004, Hervé demonstrou que ao efectuar macerações de rolhas, com diferentes contaminações, os valores de concentração de TCA atingiram um valor máximo após 12-24h e que, depois deste período, convergiam para um valor constante (Figura 16). Hervé considerou que se havia atingido um

equilíbrio entre o TCA presente na rolha e o presente no vinho. Foi cunhado o termo *releasable TCA* para o valor constante respectivo a este equilíbrio. Este termo descreve o TCA que após maceração é passível de ser encontrado no vinho.

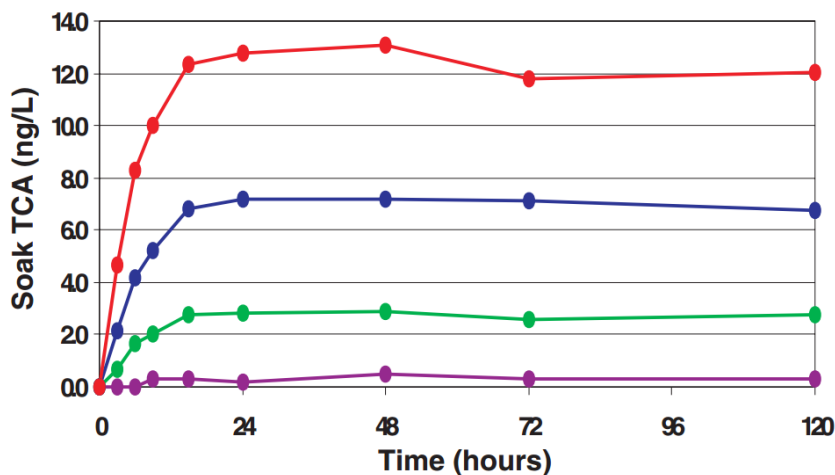


Figura 16 – *Releasable TCA* descrito por Hervé (retirado de Hervé e Burns, 2004).

Tendo em consideração os pontos enunciados acima, é possível afirmar que a contaminação de vinhos por TCA, presente nas rolhas, acontecerá apenas se as partes contaminadas das rolhas estiverem em directo contacto com o vinho ou com o *headspace* acima do mesmo.

3.2.5 Outros Contaminantes

Em 2000, Peña-Neira confirmou que o sinergismo entre compostos causadores do *cork-taint* é possível, mas que ainda muito há para saber sobre a interacção entre os vários contaminantes.

Peña-Neira alude ainda que da co-ocorrência do TCA com outros compostos é possível inferir, com um certo grau de incerteza, a sua origem (em semelhança com Simpson, 1990). Peña-Neira concluiu que caso sejam detectados DCA e TCA e não TeCA ou PCA, o TCA poderá ter surgido da lavagem com hipoclorito; TCA com TeCA, PCA e os três clorofenóis (TCP, TeCP e PCP), o TCA poderá ter surgido do uso de biocidas com base em PCP; e finalmente quando não se detecta dicloroanisóis e TeCA com o TCA, ou estes encontram-se em pequenas quantidades, o mais certo é que o TCA tenha surgido do uso de biocidas com base em TCP.

Encontra-se ainda descrito na literatura uma vasta lista de compostos responsáveis por desvios organolépticos. Actualmente, para além do TCA, é possível identificar mais treze compostos que exercem algum papel no *cork taint* (Tabela 2). Tem-se, por exemplo, a geosmina (aroma terroso), o 2-metilisoborneol (aroma terroso, lamacento, mofo), o 1-octen-3-ona (sabor a cogumelo), o 1-octen-3-ol (sabor a cogumelo) e o guaiacol (aroma a fumo, fenólico ou medicinal) (Amon et al., 1989).

Em 2004, Simpson identificou o responsável por um *off-flavour* do vinho habitualmente descrito como *funga must*, o 2-metoxi-3,5-dimetilpirazina (MDMP). Um composto que suscita discordância entre os investigadores e que requer mais estudos.

Tabela 2 - Compostos implicados no Cork Taint (Sefton e Simpson, 2005)

Composto	Papel no Cork Taint
TCA	Principal causa
2,4-DCA	Contributo pouco significativo
2,6-DCA	Contributo pouco significativo
TeCA	Contributo pouco significativo
PCA	Contributo pouco significativo
MDMP	Implicado, requer mais estudos
Geosmina	Possível causa primária mas com um curto tempo de vida
1-Metilisoborneol	Contributo significativo
1-octen-3-ona	Contributo significativo
1-octen-3-ol	Contributo significativo
Guaiacol	Possível causa primária mas pouco frequente
Sesquiterpenos	Incerto, requer mais estudos
cis-1,5-Octadien-3-ona	Incerto, baixa concentração
cis-1,5-Octadien-3-ol	Incerto, baixa concentração
2-Metoxi-3-iso-propilpirazina	Possível causa

Em 2004, Chantonnet identificou o 2,4,6-tribromoanisol (TBA) como responsável por um odor semelhante ao produzido pelo TCA. Coque (2006) atribui a esta descoberta uma enorme importância visto que foi o primeiro estudo que atribuiu a responsabilidade do desvio organoléptico fúngico a um outro composto que não o TCA, composto esse que também é um haloanisol de estrutura semelhante ao TCA; um estudo em que se prova que a origem da contaminação não é a rolha mas sim a adega e que sugere que se considere incompletas e com cuidado as análises de determinação da natureza dos aromas fúngicos no vinho.

É possível encontrar, em múltiplas notícias, provas de contaminações do vinho, por TCA, que não originaram na cortiça. De entre algumas, Hervé e Burns (2014) referem a “*L’invouable maladie du vin*” por Eric Conan e Jean-Paul Génée, uma história publicada no *L’Express* sobre a contaminação do Bordeaux Grand Crus por contaminantes que não provieram de rolhas de cortiça.

Hervé e Burns expõem ainda dois casos de contaminações que não resultaram da acção de rolhas. Um caso de contaminação de TCA detectado em vinha. Após a suspeita de contaminação, as investigações executadas nas adegas não revelaram qualquer fonte de contaminação, pelo que se efectuou uma revisão dos tratamentos a que se submeteu a vinha.

Daqui surgiu a causa, um fungicida chamado Botran que além do composto activo, o dichloran, possuía como impureza TCP, originando níveis de TCA em uva superiores a 20 ppt. E ainda um outro de contaminação de vinhas resultantes do uso de cloro no saneamento dos sistemas de rega e no saneamento das águas utilizadas.

3.2.6 Remoção e Mitigação de TCA

Com o problema identificado resta encontrar uma solução. Esta passa pelas boas práticas de prevenção do desenvolvimento de TCA quer no montado quer na armazenagem na cortiça; pelas boas práticas de segregação e pela remoção ou mitigação dos compostos, presentes nas rolhas, responsáveis pelos desvios organolépticos no vinho.

Os métodos de remoção de TCA representam uma área de grande foco de investigação na indústria corticeira. Thevenet e Barker demonstraram que a concentração de TCA poderia ser reduzida pela simples aeração da cortiça. Em 1995, Casey demonstrou que, ao associar a influência de uma atmosfera com elevado teor de humidade e calor, este processo poderia ser acelerado. Actualmente, dos métodos e procedimentos de extracção/mitigação de TCA destacam-se, com uma maior relevância na aplicação em ambiente industrial, o processo ROSA da AMORIM e o processo Diamant da OENEO.

Utilização de **vapor de água**:

- **ROSA** – Processo de remoção de TCA de granulados e rolha que reduz o conteúdo de TCA na ordem dos 75-80% (Sefton, não publicado; Hall et al., 2004). Destilação a vapor, onde quantidades controladas de vapor e água, sobre pressão, forçam a remoção de compostos voláteis; Amorim & Irmãos S.A. – PT103910.

Utilização de **flúidos supercríticos**:

- **Diamant** – Processo de remoção de TCA em granulados que remove totalmente este composto da cortiça. Utilização de dióxido de carbono supercrítico (Taylor et al., 2000); Grupo OENEO – EP1216123B1.

Na literatura é possível encontrar outros processos e abordagens, de menor destaque:

- Utilização de **vapor de água**:
 - Sistema **NBS** (*New Boiling System*) – Remoção contínua de voláteis através da utilização de uma caldeira com abertura controlada (Leal Ferreira, 2005); Alvaro Coelho Irmãos S.A.;

- Utilização de **autoclaves** – aplicação a pranchas de cortiça, 120°C; Corcho del País.
- Utilização de **solventes orgânicos**:
 - **INNOCORK** – Destilação a vapor com álcool etílico (Moura et al., 2003); Cork Supply – EP1444075B1.
- Utilização de **radiação**:
 - **DELFIN** (*Direct Environmental Load Focussed Inactivation*) – Utilização de microondas para a eliminação de microorganismos (Jäger, 1999); SLFA Neustadt em parceria com a Juvenal S.A. – PT1049492(E);
 - Utilização de **radiação beta** na eliminação de microorganismos; Companhia IONMED;
 - Utilização de **radiação gama** para a remoção total ou parcial de TCA (Da Costa Cabral, G., Pereira, C., 2005); INETI (Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação) em parceria com a CHIP – EP1663591(A2).
- Utilização de **aditivos**:
 - **Symbios** – Utilização de um aditivo para a água de cozedura, este aditivo adere às paredes das células da cortiça e à prancha de cortiça, inibindo o crescimento microbiano; CTCOR em parceria com Sercor e Norcor.
- Utilização de **enzimas**:
 - **SUBERASE** – Utilização da enzima lacase, em solução alcoólica, na lavagem de rolhas (Conrad et al., 1999); NovoNordisk – US6152966A.
- Utilização de **carvão activado**:
 - Patente WO 01/41989 A2 – Utilização de carvão activado, obtido da casca do coqueiro, na lavagem de rolhas.
- Utilização de **ozono**:
 - Projecto INNOCUOUS – Limpeza de rolhas com recurso a ozono (Rovira I Virgili University).

A literatura refere ainda a utilização de protecções nas extremidades das rolhas em contacto com o vinho (Vasserot et al. 2001) e culturas que degradem o TCP sem a formação de TCA (Silva Pereira et al., 2000).

Em 2005, Hervé verificou uma diminuição na ordem dos 76% no teor de TCA, susceptível de ser transmitido para o vinho, das rolhas importadas para os Estados Unidos. Esta diminuição verificou-se desde o ano 2001 e reflecte um dos três cenários: a remoção, no montado, de

grande parte da cortiça afectada pela utilização de pesticidas/biocidas prejudiciais; uma diminuição no teor de TCA ou TCP nos solos do montado; ou uma melhoria nos procedimentos de controlo de qualidade por parte dos fabricantes de rolhas. Todavia, qualquer um dos cenários reflecte uma melhoria neste “flagelo” da indústria.

De facto, a maior parte das companhias da indústria corticeira adoptaram um conjunto de medidas que visam a prevenção do aparecimento de TCA:

- Melhorias nos métodos de colheita e controlo das florestas;
- Novos processos de selecção e compra;
- Controlos mais rigorosos no armazenamento e estabilização das cortiças;
- Melhoria nos sistemas de cozedura com mudanças de água mais frequentes;
- Identificação e rejeição de rolhas através de extensas análises em cromatografia gasosa;
- Adesão a várias certificações, como:
 - Systecode (CIPR);
 - HACCP (análise de riscos e pontos de controlo críticos);
 - Normas ISO: ISO 9001 (qualidade); ISO 22000 (segurança alimentar); ISO 14001 (ambiente).

Tabela 3- Limites de detecção e identificação para off-flavours. L.D. – Limite de detecção; L.I. – Limite de identificação; a - analistas experientes; b - analistas inexperientes; ng/L=ppt (Sefton e Simpson, 2005; Coque et al., 2006; Moutinho, S., 2008)

Composto	Descritor	L.D. (ppt ou indicado)	L.I. (ppt ou indicado)	Meio	Fonte
2,4,6-TCA	Mofo	1,4 a 3	-	Pinot Noir	Duerr (1985)
		1,5	-	Vinho branco	Thevenet et al. (sem data)
		2,0	-	Vinho branco seco	Hervé et al. (2004)
		2,1	-	Chardonnay	Prescott et al. (2005)
		2,2 a 4,6 _a	-	Vinho branco e vinho tinto	Liacopoulos et al. (1999)
		4,0	-	Vinho branco seco não aromático	Amon et al. (1989)
		17 ^a /210 ^b	-	Vinho branco	Suprenant e Bitzke (1996)
		-	4,2	Vinho branco	Thevenet et al. (sem data)
		-	6,0	Vinho branco seco	Hervé et al. (2004)
		-	10,0	Vinho branco e vinho tinto	Buser et al. (1982)
		30 a 300 pg/L	-	Água	Curtis et al. (1972); Griffiths (1974)
		0,8	1,0	Água	Quercus Final Consolidated Report (1996)
		1,5	4,2	Vinho branco	Quercus Final Consolidated Report (1996)
2,3,4,6-TeCA	-	4,0	-	Água	Curtis et al. (1972)
		10 a 15	-	Vinho branco e vinho tinto	Chantonnet (2004)
		5,0	-	Espumante	Chantonnet (2004)
PCA	-	> 50 g/L	-	-	Chantonnet (2004)
2,4,6-TBA	-	8 a 30 pg/L	-	Água	Saxby et al. (1982); Whitfield et al. (1997); Malleret and Bruchet (2002)
		3,4	-	Vinho	Chantonnet (2004)
Guaiacol	Farmacêutico, fumo	15 µg/L	200 µg/L	Vinho branco	Quercus Final Consolidated Report (1996)
2- Metilisoborneol	Terroso, batata	3,2	8,0	Água	Quercus Final Consolidated Report (1996)
		29,0	51,0	Vinho branco	Quercus Final Consolidated Report (1996)
Geosmina	Terroso	0,17	0,2	Água	Quercus Final Consolidated Report (1996)
2,4,6-TCP	Químico, fenólico	43 µg/L	-	Vinho branco	Quercus Final Consolidated Report (1996)

3.3.2 Análise Cromatográfica por GC-HS-SPME para Quantificação de TCA

Para se determinar o teor de TCA das amostras recorre-se à cromatografia gasosa segundo o método de microextração em fase sólida no *headspace* (HS-SPME).

Existem duas abordagens para a quantificação de TCA através da cromatografia gasosa (GC) por HS-SPME. Diferindo apenas no tipo de detector e no tipo de padrão interno que utilizam.

A primeira, é uma análise GC-HS-SPME com recurso a um detector por captura de electrões (ECD) que utiliza como padrão interno um composto que apresenta os mesmos átomos mas uma diferente conformação do composto que se quer quantificar. Esta diferença permite a obtenção de um diferente tempo de retenção na coluna cromatográfica e consequentemente um diferente tempo de leitura no detector. O ECD opera através da colisão dos compostos eluídos com um emissor radioactivo, isótopo ^{63}Ni , induzindo-se oscilações de corrente resultantes da captura de electrões e consequente formação de iões. Para o 2,4,6-tricloroanisol (um dos cloros na posição *meta*) utiliza-se o 2,3,6-tricloroanisol (um dos cloros na posição *para*).

A segunda abordagem é uma análise GC-HS-SPME com recurso a um detector de espectrometria de massa (MS) em modo SIM (*selected-ion monitoring*). O MS opera através da ionização das moléculas (analitos) que passam pelo analisador de massa que regista a razão entre a multiplicidades de cargas e os respectivos pesos das moléculas. Nesta utiliza-se como padrão interno o mesmo composto que o que se quer quantificar mas dotado de uma maior massa, este incremento é alcançado através da deuteração do composto. No caso do 2,4,6-tricloroanisol utiliza-se o d_5 -2,4,6-tricloroanisol.

Configuração e modo operativo

À excepção do detector, a configuração do cromatógrafo para as duas abordagens mantem-se constante. É usual a utilização de um *auto-sampler* que tem como função a automação das análises dos múltiplos vials, mas este é um equipamento opcional.

Para a realização da absorção dos compostos da amostra utiliza-se uma seringa dotada de uma fibra revestida, isto é, um suporte sólido no qual se encontra disperso uma fase extractante, um polímero, como por exemplo, o polidimetilsiloxano (PDMS), responsável pela absorção ou adsorção de analitos presentes na matriz da amostra.

O *auto-sampler* transporta o vial da amostra para uma incubadora onde esta é incubada, com intervalos alternantes de repouso e agitação, a uma temperatura e por um período previamente estabelecidos no método do cromatógrafo.

Segue-se uma etapa de absorção de voláteis, localizados no *headspace* (forçados pela utilização de *salting out* na preparação da amostra), pela fibra. Esta extracção efectua-se pelo contacto da fibra com o *headspace* do vial por um período de tempo suficiente para que seja atingido o equilíbrio entre a fase extractante e a amostra. Mais uma vez, regista-se a

necessidade de intervalos alternantes de repouso e agitação, de forma a se obter uma extracção da totalidade dos voláteis disponíveis.

Após esta etapa, dá-se a dessorção de compostos da fibra, no injector do cromatógrafo, a uma temperatura e período de tempo necessários à libertação do composto alvo.

Os compostos dessorvidos seguem para a coluna cromatográfica, uma coluna capilar de baixa polaridade (apolar), por exemplo de 5% difenil/95 % dimetil polisiloxano, onde percorre continuamente um gás de arraste, o hélio (ECD) ou o azoto (MS), que arrasta os compostos para o detector à medida que o perfil de temperaturas no forno da coluna aumenta. Este aumento de temperatura dá-se por incrementos faseados até se atingir a temperatura à qual todos os compostos eludem da coluna e consequentemente são lidos no detector.

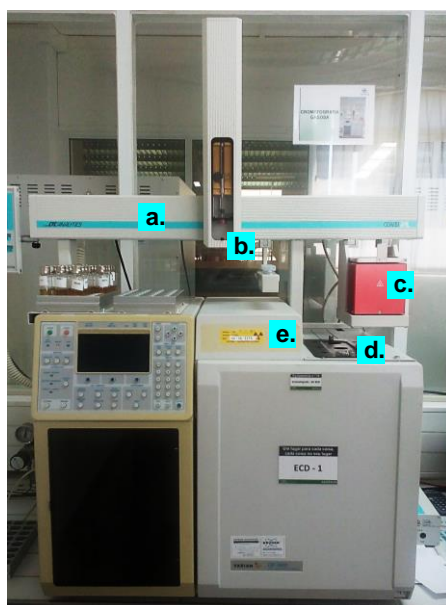


Figura 18 - Cromatógrafo de GC, com detector ECD. a.Auto-Sampler; b.Fibra; c.Incubadora; d.Injector; e.Detector

A aquisição e leitura dos resultados (picos em cromatogramas) efectua-se num programa informático de aquisição de dados devidamente desenhado para este fim.

Calibração

Para a quantificação dos compostos é necessário a realização de rectas de calibração referentes ao composto que se quer analisar. Uma recta, ou curva, de calibração é efectuada com múltiplos pontos repartidos pela gama de valores das amostras a analisar, gama de trabalho. Estes pontos são obtidos através da leitura de amostras de concentração rigorosamente conhecida (padrões). Sendo possível a representação da relação entre a gama de valores de concentrações conhecidas e as áreas dos picos resultantes para os diferentes tempos de eluição.

A calibração de um cromatógrafo deverá ser precedida da substituição e acondicionamento da fibra. Após esta alteração dever-se-á arrancar o cromatógrafo com a leitura de três ou quatro zeros (brancos de concentração de composto de interesse nula) com o intuito de estabilizar as posteriores leituras.

Aos zeros seguem-se as leituras dos padrões, colocados pela ordem ascendente de concentração, com o padrão de menor concentração (limite de quantificação) a ser sucedido da leitura dos de concentrações intermédias e, finalmente, dos de maior concentração (até ao final da gama de trabalho desejada). Após a leitura dos padrões deverá ser efectuada a leitura de um padrão fresco (preparado no momento), de concentração conhecida, de modo a avaliar a validade da calibração.

Com este objectivo, no programa de aquisição de dados, é necessário a criação de um novo método de operação. Neste deverão constar os tempos de eluição do composto e do padrão interno e ser indicados, na secção de calibração, as condições da nova calibração. É definido um número de níveis coincidente com o número de padrões de calibração e inseridos os respectivos valores de concentração do composto de interesse e do padrão interno presentes.

Segue-se a elaboração da lista de leitura. Nesta, insere-se a identificação e o tipo das amostras a ser analisadas. No caso da calibração, as quatro primeiras amostras irão corresponder a zeros (*sample type = unknown*) e as restantes aos padrões de concentração conhecida (*sample type = standard*). Clicando-se nesta ultima opção, é necessário especificar o destino a dar aos pontos da calibração anterior, seleccionando-se para o primeiro padrão a opção *clear old points* com o nível 1, *level 1*; para os restantes, selecciona-se a opção *add* seguida dos respectivos níveis. Por último, o padrão fresco deverá ser identificado como os zeros, *unknown*.

Finalmente, deverá ser efectuada uma aprovação da curva de calibração. Estando a aprovação dependente do coeficiente de regressão do ajuste linear, R^2 , apresentar um valor superior a 0,995. Caso não seja respeitada esta condição dever-se-á repetir o processo de calibração desde a etapa de preparação e leitura dos padrões de calibração.

Quantificação

A leitura e quantificação, no cromatógrafo, efectua-se por comparação entre a área de pico do composto de interesse e a área de pico do padrão interno; e ainda por correspondência destas áreas com a curva de calibração de concentrações conhecidas.

A leitura deverá ser efectuada com o cromatograma de um dos padrões (consulta dos tempos de retenção do contaminante e do padrão interno). Se necessário, é efectuada uma correcção das áreas de integração dos picos, através do ajuste manual da linha de base de leitura e eliminando qualquer manifestação de interferências.

Em anexo (Anexo I) encontram-se descritas as condições subjectivas ao método utilizado.

Validação da Amostragem de Apara para Determinação do Teor de TCA

Com este estudo testou-se a validade da hipótese “com a trituração de aparas identificar-se-ão um maior número de contaminações de 2,4,6-tricloroanisol” e dos efeitos que a influenciam. Centrando o estudo na análise dos seguintes efeitos:

- i. Área de exposição, através da trituração (contraste entre provetes e triturado);
- ii. Pool de amostragem (representatividade da guia de cortiça), através da análise de uma maior percentagem do material da amostra, a sobra de provetes triturada;
- iii. Volume de maceração, através da utilização de dois volumes de maceração;
- iv. Presença de Terras, através da peneiração das amostras.

Neste trabalho, procedeu-se à análise de dez guias de apara Broca, nove de apara Refugo e sete de apara Especial. Por guia efectuaram-se vinte e quatro análises de quantificação de TCA, num total de 624 análises efectuadas.

Realizaram-se seis tipos de ensaios. Cada um com o objectivo de responder a uma hipótese, quer por si só, quer por comparação com o ensaio de controlo. Os ensaios foram designados como:

- Ensaio **P.TS.2,0** – Apara em provetes (P), com Terras (TS, “Terras sim”) em dois litros (2,0) (ensaio de controlo);
- Ensaio **SP.TS.0,5** – Sobra de provetes (SP) triturada, com Terras em meio litro (0,5);
- Ensaio **PT.TS.0,5** – Provetes triturados (PT), com Terras em meio litro;
- Ensaio **PT.TS.2,0** – Provetes triturados, com Terras em dois litros;
- Ensaio **PT.TN.0,5** – Provetes triturados, sem Terras (TN, “Terras não”) em meio litro;
- Ensaio **PT.TN.2,0** – Provetes triturados, sem Terras em dois litros;

O fluxograma do estudo pode ser simplificado pela *Figura 19*.

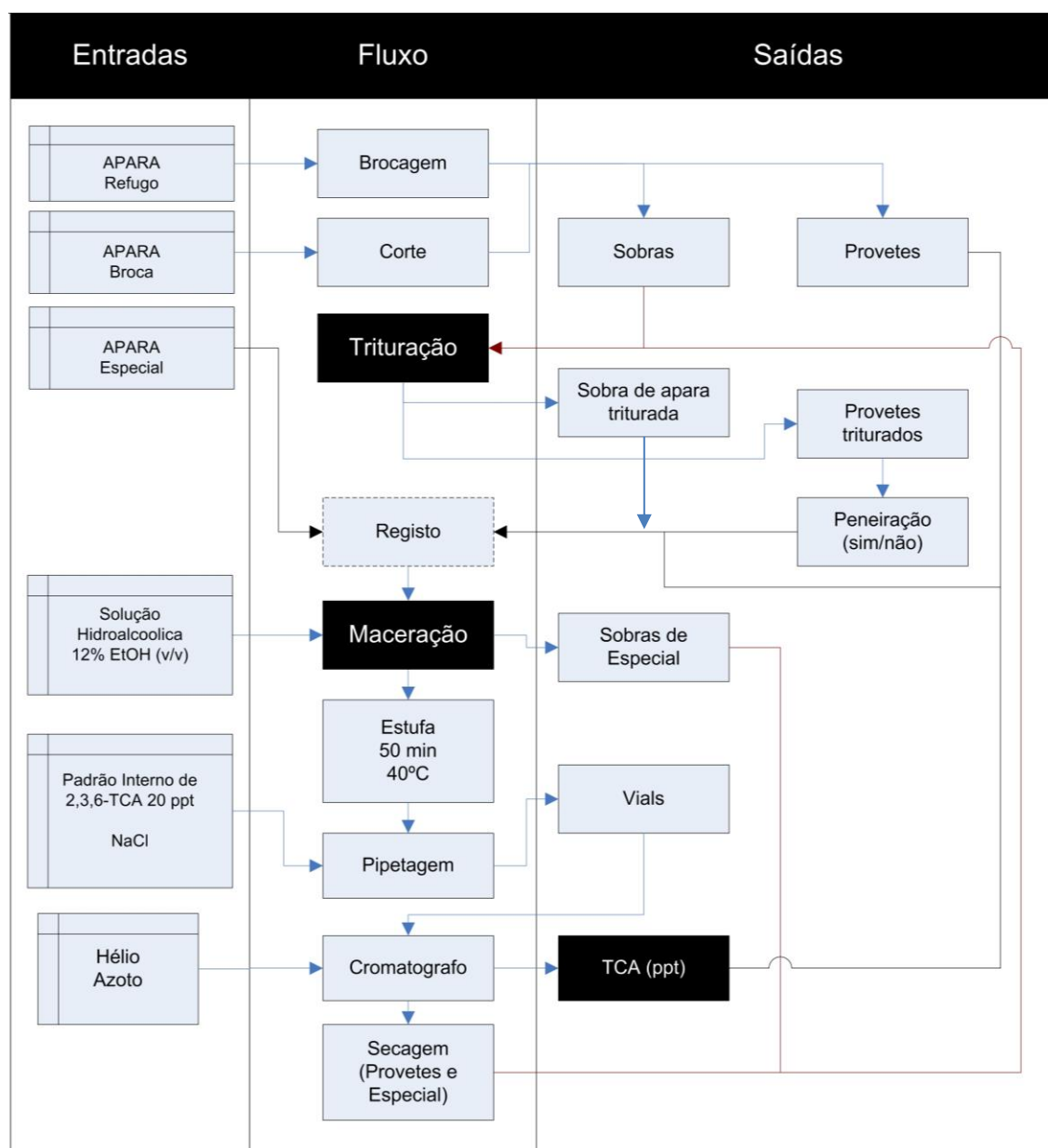


Figura 19 - Fluxograma do estudo: Validação da Amostragem de Apara para Determinação do Teor de TCA

4.1 Material e Métodos

Instrumentos

No armazém utilizaram-se (recolha e preparação da amostra):

- Berbequim;
- Broca craniana de 76mm;
- Sacos de plástico de 11L (Larg.xComp.= 300x460 mm);
- Moinho Fritsch pulverisette type 15 (Figura 20);
- Pistola de ar comprimido;
- Peneiro Retsch type 3D.



Figura 20 - Moinho de trituração de cortiça Fritsch pulverisette type 15.

No laboratório utilizaram-se (preparação e análise da amostra):

- Frascos de boca larga de 0,5L e 2,0L (*widemouth canning jars*);
- Frascos de cromatografia, ou vials, roscados com *headspace* de 20 ml;
- Cápsulas de alumínio com septo;
- Suportes de cromatógrafo (porta-vials);
- Micropipeta de 100 µl;
- Macropipeta de 10 ml;
- Pontas de micro e macropipeta (para 100 µl e 10 ml);
- Cromatógrafos GC-ECD (cromatografia gasosa com detector de captura electrónica — *Electron Capture Detector*), Figura 21:
 - VARIAN CP-3800 (ECD-1);
 - BRUKER SCION 436-GC (ECD-2).



Figura 21 - Cromatógrafos GC-ECD. À esquerda o ECD-1 e à direita o ECD-2.

- Folha de alumínio;
- Estufa a 40°C (Trade Raypa – INCUTERM DIGIT);
- Escoador;
- Balança com resolução de 0,01g (METTLER TOLEDO NewClassic MF ML3002).

Reagentes

- Solução hidroalcoólica a 12% v/v (EtOH);
- Cloreto de sódio (\approx 2g por vial);
- Padrão interno para o GC-ECD (2,3,6–Tricloroanisol; 20 ppt).

Amostragem

A amostragem foi efectuada assim que a guia de apara entrou em armazém. Na amostragem para o ensaio de controlo (P.TS.2,0) recolheram-se quatro sacos de 11L de apara cujas sobras compuseram outros quatro sacos para o ensaio SP.TS.0,5.

Para cada amostra procedeu-se ao registo da data de produção, data de entrada em soak, número de guia, origem (fornecedor/cliente), número de amostra, número sequencial, tipo de apara, ensaio/estudo e peso.

No final de cada trituração da apara procede-se à limpeza do moinho com recurso a ar comprimido com o objectivo de se evitar qualquer contaminação entre os ensaios.

4.1.1 Amostragem da Apara Refugo

Ensaio P.TS.2,0 – Apara em provetes (ensaio de controlo):

Para a recolha de amostras, a metodologia utilizada consistiu na escolha de oito a nove pranchas, ou tiras, de apara Refugo por saco (Figura 22). Perfazendo-se quatro sacos que originaram as oito amostragens por guia de apara.



Figura 22 - Amostragem da apara Refugo, saco com 8 a 9 tiras, referente a duas amostras.

Após a selecção, procedeu-se à recolha de provetes da prancha com recurso a um berbequim munido de uma broca craniana de 76mm (Figura 23). Obtêm-se oito amostras, uma amostra é constituída por um conjunto de nove provetes.

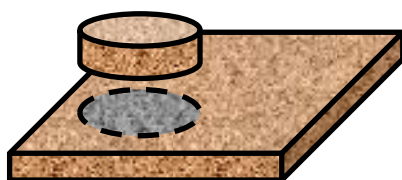


Figura 23 - Provetes da apara Refugo.

O desperdício resultante da brocagem com a broca craniana foi reservado para trituração no moinho — ensaio SP.TS.0,5 da apara Refugo.

Ensaio SP.TS.0,5 – Sobra de provetes triturada:

Para este ensaio utilizaram-se os excedentes da brocagem do ensaio P.TS.2,0, que posteriormente foram reduzidos a granulado pelo moinho *Fritsch pulverisette type 15*.

Do moinho obtiveram-se quatro sacos, rotulados “1 e 2”, “3 e 4”, “5 e 6” e “7 e 8”. Estes sacos constituíram as oito amostras deste ensaio. Cada amostra, resultante da trituração, deverá ter um peso aproximado de 45g (aspectos comuns aos ensaios SP dos restantes tipos de apara).

Ensaio PT – Provetes de apara triturados (Terras e sem Terras):

Após a análise por GC das amostras do ensaio P.TS.2,0 escoou-se o conteúdo do frasco da maceração e reservou-se a apara macerada para futura secagem. A secagem da apara efectuou-se ao ar com uma duração superior a um dia.

Com a apara seca procedeu-se à trituração no moinho, obtendo-se oito amostras de granulados. Destes oito, quatro submeteram-se a peneiração no peneiro Retsch type 3D, obtendo-se duas fracções, a fracção de granulado e a de Terras, sendo a de Terras toda aquela com granulometria inferior a 1,4mm.

4.1.2 Amostragem da Apara Broca

Ensaio P.TS.2,0 – Apara em provetes (ensaio de controlo):

Na recolha de amostras de apara Broca o procedimento seguido pode ser descrito pela escolha de quinze a dezoito tiras por saco, num total de quatro sacos de modo a se perfazer, após corte (Figura 24), um conjunto de oito amostras com nove provetes por amostra. Por guia obteve-se um total de setenta e dois provetes.

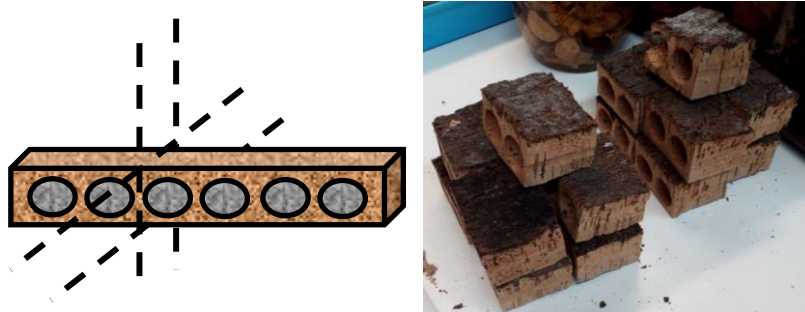


Figura 24 - Corte dos provetes da apara Broca

De cada vez que se selecciona uma tira apenas uma parte irá integrar a amostra para este ensaio, sendo a outra parte destinada à trituração — ensaio SP.TS.0,5 da apara Broca.

Ensaio SP.TS.0,5 – Sobra de provetes triturada:

Para este ensaio trituraram-se as partes das tiras anteriormente reservadas no ensaio P.TS.2,0. Para não se prejudicar o bom funcionamento do moinho, as tiras da apara foram previamente cortadas em pequenos pedaços.

Ensaio PT – Provetes de apara triturados (Terras e sem Terras):

Neste ensaio seguiu-se o procedimento descrito na amostragem da apara Refugo.

4.1.3 Amostragem da Aparas Especial

Ensaio P.TS.2,0 – Aparas em provetes (ensaio de controlo):

Para a aparas Especial, a amostragem resumiu-se a retirar 4 sacos que perfizeram as oito amostras por guia.

As sobras dos quatro sacos, após assegurados os dezasseis litros das oito amostras, reservaram-se para trituração.

Ensaio SP.TS.0,5 – Sobra de provetes triturada:

Para este ensaio triturou-se as sobras originárias do ensaio P.TS.2,0.

Ensaio PT – Provetes de aparas triturados (Terras e sem Terras):

Neste ensaio seguiu-se o procedimento descrito na amostragem da aparas Refugo.

Preparação das amostras

Antes da realização de cada maceração procedeu-se à pesagem e registo da quantidade de material a macerar.

A cada maceração foi atribuído um número de amostra sequencial procedendo-se ao seu registo na folha de registos de amostras, em suporte informático.

4.1.4 Preparação das Amostras da Aparas Refugo, Broca e Especial

Ensaio P.TS.2,0 – Aparas em provetes (ensaio de controlo):

Após a amostragem, no laboratório colocaram-se os provetes de aparas em frascos de boca larga de 2,0L até ao limite do mesmo. Posteriormente adicionou-se a solução etanólica a 12% até se perfazer a totalidade do volume. Deixou-se a maceração em estufa a 40°C durante cinquenta minutos.

Para a aparas Especial não foi efectuada qualquer elaboração de provetes.

Ensaio SP.TS.0,5 – Sobra de provetes triturada:

Colocou-se as amostras em frascos de boca larga de 0,5L até ao limite do frasco e adicionou-se a solução etanólica a 12% até perfazer o volume total. Aplica-se um pedaço de folha de

alumínio entre o topo da maceração e a tampa do frasco. Deixou-se a maceração em estufa a 40°C durante cinquenta minutos.

Ensaio PT – Provetes de apara triturados (Terras e sem Terras):

Para ambos os ensaios, procedeu-se à maceração respeitando a metodologia descrita na preparação do ensaio SP.TS.0,5 com a excepção do volume de maceração. Esta excepção teve por objectivo a validação do volume de maceração, com a utilização de frascos de boca larga de 2,0L em detrimento dos de 0,5L em quatro das oito amostras por guia.

Preparação para análise cromatográfica:

Após o período de residência das macerações dentro da estufa, efectuou-se a pipetagem.

Com os vials dispostos nos suportes cromatográficos, devidamente etiquetados e com aproximadamente duas gramas de NaCl por vial (saturação da solução e deslocação do equilíbrio de voláteis para a fase gasosa, no *headspace*) é possível iniciar a preparação das amostras. Para cada uma destas, pipetou-se, para o vial de 20ml, 10ml da solução da maceração e 100µl de padrão interno. Após este passo, encapsulou-se rapidamente os vials.

Em anexo (Anexo I) encontram-se descritas as condições subjectivas ao método utilizado.

4.2 Apresentação e Discussão de Resultados

No decorrer deste estudo efectuaram-se análises sobre os três tipos de aparas de trituração, o Refugo, a Broca e a Especial. À medida que as aparas chegam ao armazém, é-lhes atribuído um número de guia que é característico do fornecedor e da remessa de cortiça.

Da apara Refugo analisaram-se nove guias, da apara Broca dez guias e da apara Especial sete guias.

Por guia de apara, efectuaram-se vinte e quatro análises (Tabela 4), oito em provetes (ensaio P.TS.2,0 – controlo; sem modificação – Especial), oito em apara triturada (ensaio SP.TS.0,5) e oito em provetes triturados (ensaios PT).

Tabela 4 - Resumo dos ensaios efectuados no estudo: Validação da Amostragem de Apara para Determinação do Teor de TCA

Ensaio	Material analisado	Número de macerações	Presença de Terras	Volume de maceração	Referência
Provetes (P)	Provetes resultantes da brocagem/corte de apara	8	Sim (TS)	2,0L	P.TS.2,0
Sobra de Provetes Triturada (SP)	Granulado resultante da trituração do excedente da brocagem dos provetes	8	Sim (TS)	0,5L	SP.TS.0,5
Provetes Triturados (PT)	Granulado resultante da trituração dos provetes anteriormente analisados no ensaio "Provetes"	8	Sim (TS)	2,0L	PT.TS.2,0
				0,5L	PT.TS.0,5
			Não (TN)	2,0L	PT.TN.2,0
				0,5L	PT.TN.0,5

Dos resultados obtidos efectuaram-se quatro observações, a detecção de contaminações, isto é, a detecção de valores de TCA fora de especificação (TCA >10 ppt); a análise de médias e desvios-padrão dos valores de TCA, a correlação entre os valores obtidos antes e após a trituração, e, por último, um tratamento estatístico dos dados de forma a cimentar as conclusões obtidas.

4.2.1 Detecção de Contaminações de TCA

No decorrer deste estudo, o procedimento normal de análise de aparas actualmente em prática (Lab.) foi replicado pelo ensaio de aparas em provetes (P.TS.2,0). O ensaio Lab. foi realizado em volume de 2,0L e efectuado pelo laboratório fora do contexto do estudo.

Uma contaminação pode apresentar dois caracteres, uma contaminação generalizada quando se depara com a contaminação de todas as aparas presentes em armazém, ou uma contaminação esporádica, resultante da contaminação de apenas parte das aparas no armazém ou de apenas um dos tipos, uma das guias.

Neste estudo deparou-se com contaminações generalizadas e contaminações esporádicas (em guias), pelo que uma contaminação equivale à detecção de um ou mais valores de 2,4,6-tricloroanisol superiores a dez partes por trilião, ou dez nanogramas por litro.

É representado em cada figura o valor de especificação de dez ppt, a partir do qual se tem uma contaminação, e o valor do limite superior da recta de calibração do cromatógrafo de vinte ppt.

Na realização dos ensaios de provetes triturados em meio litro é importante referir que, por vezes, a totalidade do material dos provetes não foi possível de analisar, quer devido a perdas na trituração no moinho quer pela restrição do volume dos frascos de 0,5L. Esta situação leva a que exista a possibilidade de perda de uma contaminação altamente localizada.

Apara Refugo

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos para a apara Refugo relativamente à detecção ou não de TCA nas nove guias analisadas. Nesta apara deparou-se com a detecção contaminações esporádicas.

Tabela 5 - Detecção de contaminações na apara Refugo. Número de valores fora de especificação consoante o ensaio realizado. √(#) – Valores fora de especificação (# - número de valores); X – Valores dentro de especificação

Refugo - (√) Valores TCA > 10 ppt								
#	Guia	Lab.	Ensaio P.TS.2,0	Ensaio SP.TS.0,5	Ensaio PT.TS.2,0	Ensaio PT.TS.0,5	Ensaio PT.TN.2,0	Ensaio PT.TN.0,5
1	G_604731	X	X	X	X	-	X	-
2	G_2602636	X	X	X	X	-	X	-
3	G_2013163	√(1)	X	X	X	-	X	-
4	G_2013168	X	X	√(1)	X	-	√(2)	-
5	G_2602437	X	X	√(1)	-	X	-	√(2)
6	G_44/13	X	√(1)	√(1)	√(1)	X	X	X
7	G_604591	X	X	X	X	X	X	X
8	G_604655	X	X	X	X	X	X	X
9	G_55	X	X	X	X	X	X	X

Foi detectada a presença de contaminação em quatro guias, uma pelo laboratório e três pelo estudo efectuado. Não foram detectadas quaisquer contaminações em cinco das guias que integraram o estudo.

No ensaio de controlo (apara em provetes) detectou-se apenas uma guia com um valor fora de especificação (um em oito valores), evidenciando uma contaminação que foi também detectada no ensaio da sobra de provetes triturada e no ensaio de provetes triturados em dois litros (Figura 25).

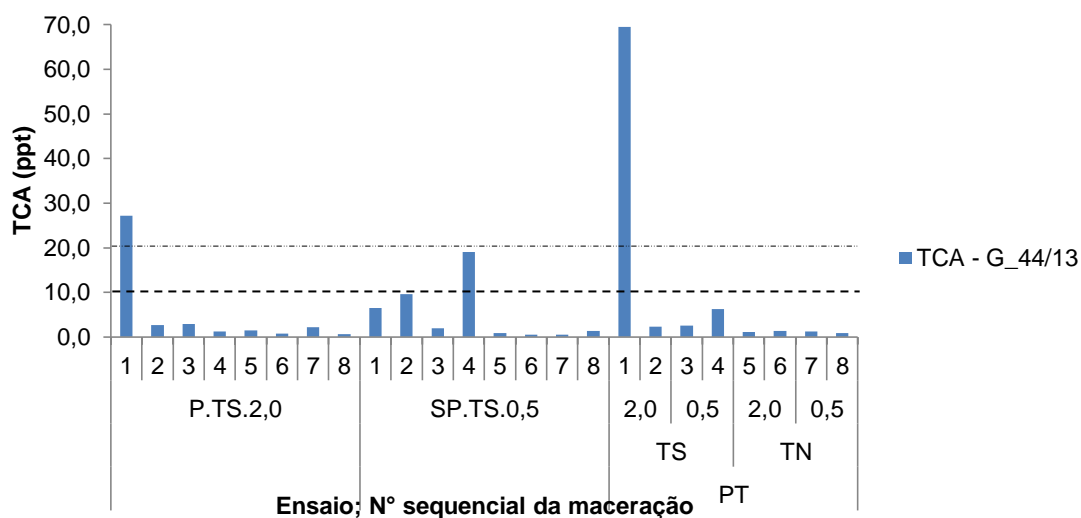


Figura 25 - Valores de 2,4,6-tricloroanisol na guia 44/13 da apara Refugo.

É possível ainda evidenciar a contaminação de duas outras guias. Detecções não verificadas no ensaio de controlo mas sim no ensaio de apara triturada (um valor fora de especificação para cada contaminação). Estas contaminações foram posteriormente verificadas aquando da análise dos provetes triturados das respectivas guias (Figura 26 e Figura 27).

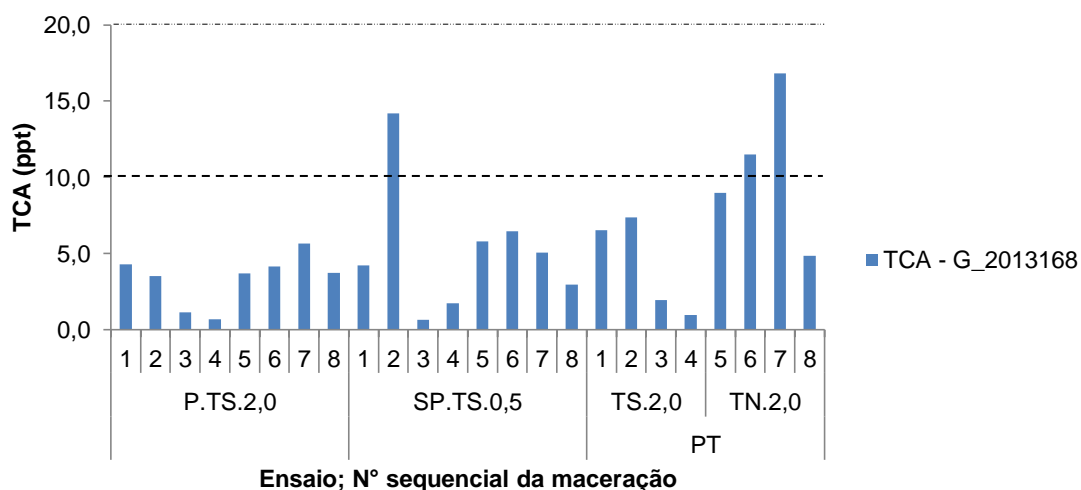


Figura 26 - Valores de 2,4,6-tricloroanisol na guia 2013168 da apara Refugo.

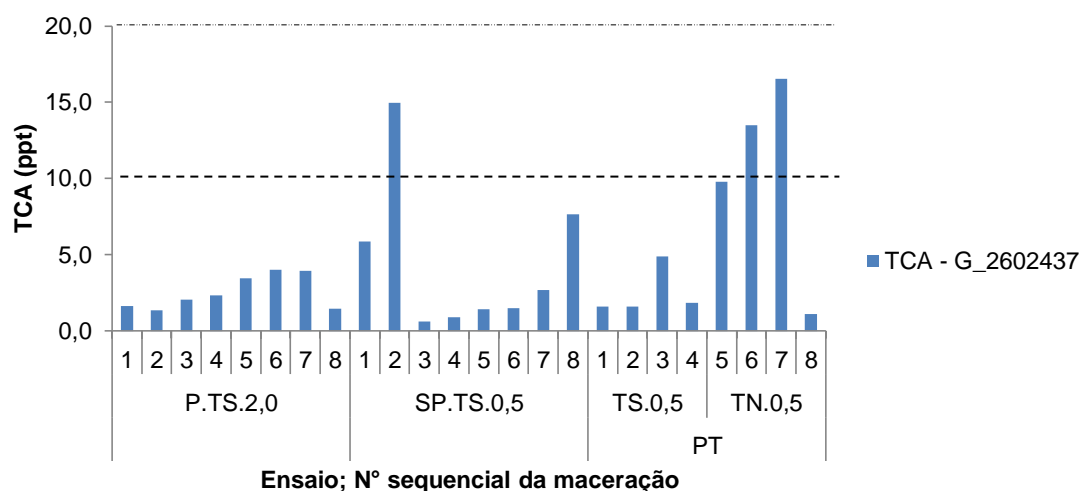


Figura 27 - Valores de 2,4,6-tricloroanisol na guia 2602437 da apara Refugo.

Observando a totalidade de amostras de cada ensaio, é possível determinar a percentagem de valores fora de especificação. Na Figura 28 apresenta-se a percentagem de contaminações considerando apenas o número das análises efectuadas para cada ensaio e a população correspondente do ensaio de controlo (P.TS.2,0).

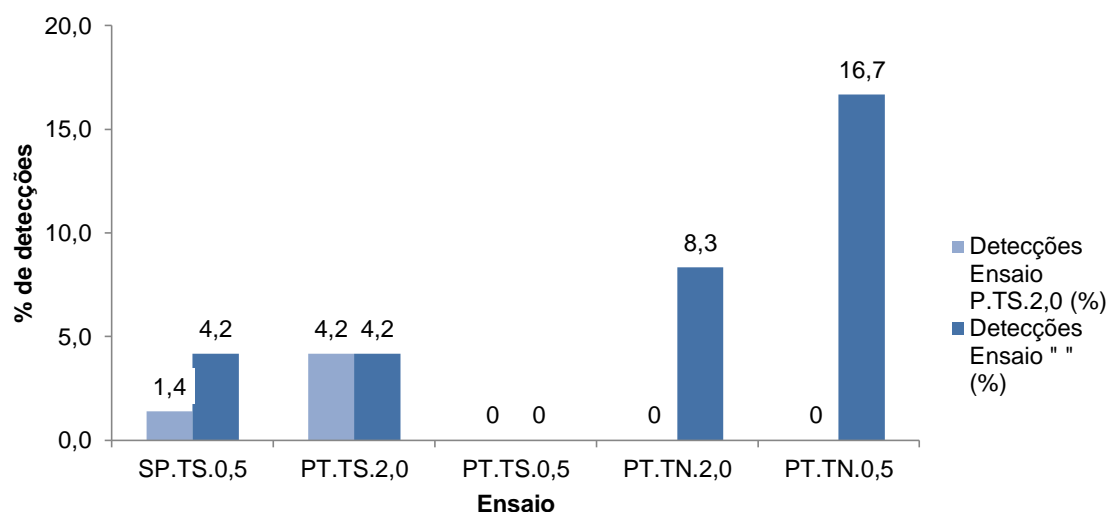


Figura 28 - Detecção de contaminações na apara Refugo, por ensaio, em percentagem.

Para o ensaio de sobra de provetes triturada (SP.TS.0,5) verificou-se que com o aumento da representatividade é possível observar a heterogeneidade de TCA na cortiça, com a detecção de três valores fora de especificação em setenta e duas amostras, em contraste com um único valor detectado no ensaio de controlo.

O aumento de detecções de 2,8% do ensaio de controlo para o de aparas trituradas, poder-se-á dever ao aumento de área superficial da cortiça, expondo mais superfície com TCA, e ao

aumento da representatividade das guias de apara, visto que foi possível garantir uma maceração em que se tem a representatividade de um maior volume das pranchas de Refugo e não apenas do volume garantido pelos provetes.

De facto, visto que o TCA não migra e que apenas o TCA localizado no volume molhado tem probabilidade de contaminar a solução hidroalcoolica (Capone, 2002; e Hervé, 2004), o volume garantido pelos provetes resume-se apenas a uma pequena fracção próxima da superfície.

Nos ensaios de provetes triturados com o aumento da área específica, garantindo-se o mesmo material de análise, é possível observar o aumento a detecção de contaminações (previamente inacessíveis) e um aumento da média de TCA dos ensaios. Detectaram-se cinco valores fora de especificação em setenta e duas amostras, enquanto nas respectivas amostras do ensaio de controlo detectou-se apenas um valor fora de especificação.

Estes resultados parecem indicar que com a trituração dos provetes e consequente aumento da área molhada da cortiça, obtém-se a detecção de contaminações que anteriormente se localizariam no interior dos provetes e fora do alcance extractivo da solução hidroalcoolica.

Relativamente ao ensaio com Terras em dois litros, com vinte e quatro amostras e um valor fora de especificação no ensaio de controlo, foi detectado um valor fora de especificação. Resultado que parece indicar que, nestas amostras, nenhuma contaminação se encontraria fora do alcance extractivo da solução hidroalcoolica.

No ensaio com Terras em meio litro, com doze amostras, não foi detectado algum valor fora de especificação. Indicação de que nenhuma parte da cortiça analisada neste ensaio estaria contaminada.

No ensaio sem Terras em dois litros, com vinte e quatro amostras, e no ensaio sem Terras em meio litro, com doze amostras, foram detectados quatro valores fora de especificação, dois em cada. Evidencias de mais quatro focos de contaminação que se encontrariam no interior dos provetes, fora do alcance de análise do ensaio de controlo, e não na fracção suja, as terras.

Demonstra-se que para os ensaios de provetes triturados, em que não foram detectadas contaminações no ensaio de controlo, com a redução granulométrica e a garantia de análise do mesmo material (à excepção das terras), aumenta-se a probabilidade de detecção de guias contaminadas.

No caso do Refugo, caso se efectuasse apenas o procedimento de análise normal (replicado por P.TS.2,0), no final do estudo poder-se-ia afirmar que duas guias de apara teriam sido consumidas, estando contaminadas.

Apara Broca

Para a apara Broca, a detecção de valores fora de especificação verificou-se na totalidade das guias que compuseram o estudo, dez guias (Tabela 6).

Nesta apara deparou-se com a detecção de contaminações esporádicas e generalizadas.

Tabela 6 - Detecção de contaminações na apara Broca. Número de valores fora de especificação consoante o ensaio realizado. √(#) – Valores fora de especificação (# - número de valores); X – Valores dentro de especificação

Broca - (√) Valores TCA > 10 ppt								
#	Guia	Lab.	Ensaio P.TS.2,0	Ensaio SP.TS.0,5	Ensaio PT.TS.2,0	Ensaio PT.TS.0,5	Ensaio PT.TN.2,0	Ensaio PT.TN.0,5
1	G_4594	X	√(2)	√(4)	√(2)	-	√(2)	-
2	G_200541	X	√(1)	√(2)	√(2)	-	√(1)	-
3	G_200554	X	X	√(5)	√(2)	-	√(1)	-
4	G_200558	X	X	X	√(1)	-	√(1)	-
5	G_2/14	X	√(1)	X	X	-	X	-
6	G_200553	√(1)	X	√(4)	X	-	X	-
7	G_200526	X	X	√(2)	X	X	√(1)	X
8	G_4434	√(1)	X	√(2)	X	X	√(1)	X
9	G_200536	X	X	√(6)	X	X	X	X
10	G_200520	X	X	√(1)	-	X	-	X

Em duas das dez guias de Broca (#1, G_4594; #2, G_200541), verificou-se a detecção de contaminações em todos os ensaios realizados (Figura 29). Contaminações que não foram detectadas no controlo normal do laboratório e em menor número no ensaio de controlo. Resultados que apontam que, nestas guias, a contaminação é mais severa no interior da cortiça que não foi exposta à solução hidroalcolica e que houve contaminações que apenas foram detectadas após aumento da representatividade da guia e o aumento da área molhada.

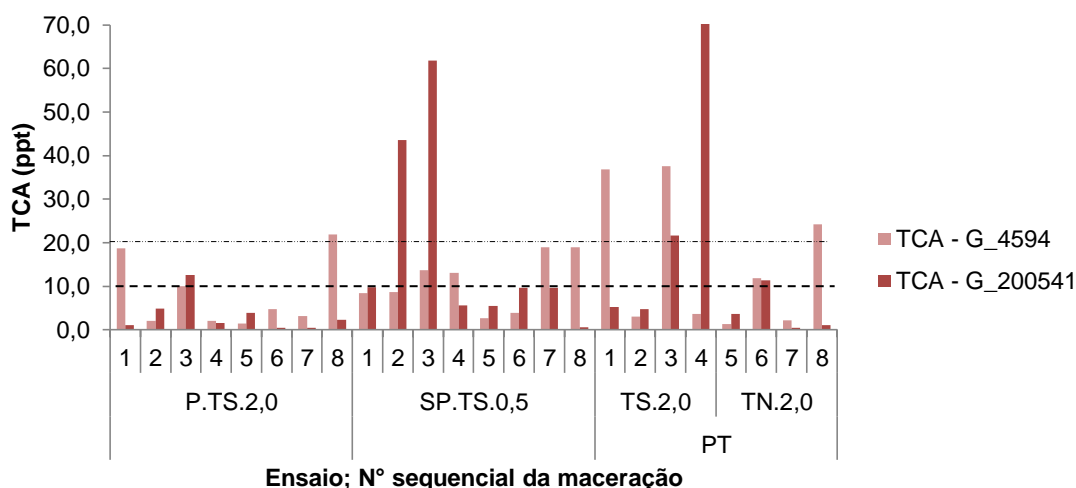


Figura 29 - Valores de 2,4,6-tricloroanisol na guia 4594 e 200541 da apara Broca.

Em quatro das dez guias (#3, G_200554; #7, G_200526; #9, G_200536; #10, G_200520) não foi detectada qualquer contaminação, quer no procedimento normal de análise, quer no ensaio

de controlo mas sim no ensaio da sobra de provetes triturada (Figura 30 e Figura 31). Resultados que demonstram um aumento nos valores de TCA após trituração e que demonstram a ineficácia do controlo actualmente em prática. Com o aumento da representatividade, com a aplicação da trituração (aumento da área de exposição) e de um menor volume de maceração, foram detectadas seis em oito macerações com valores fora de especificação para guia #9 e uma em oito para a guia #10.

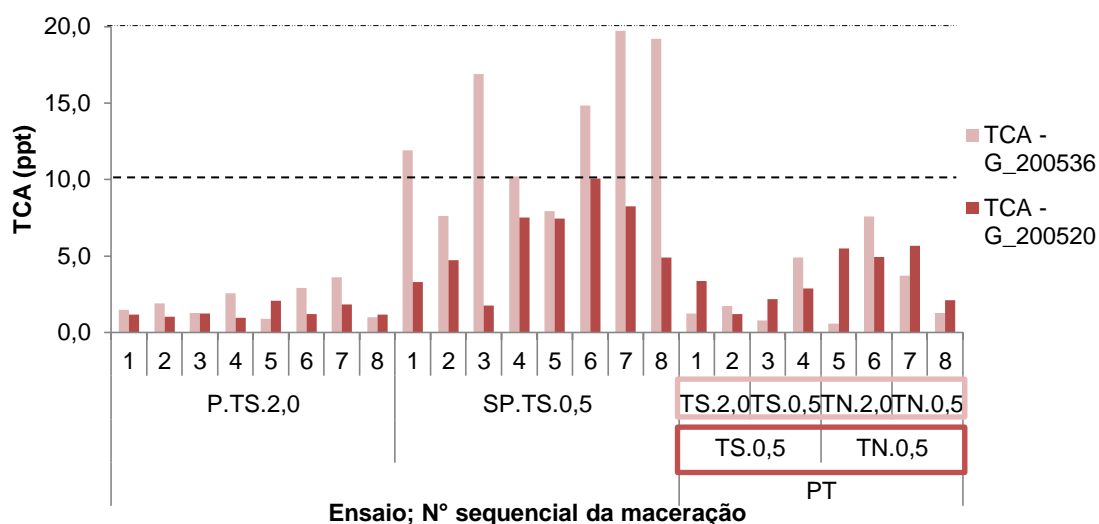


Figura 30 - Valores de 2,4,6-tricloroanisol na guia 200536 e 200520 da apara Broca.

Nas guias #3 e #7, a contaminação foi posteriormente comprovada na análise de provetes triturados (Figura 31). Em concordância com os argumentos apresentados a cima, é possível constatar que o aumento do número de detecções resultou, para a sobra triturada, de um aumento da área molhada e da representatividade da amostra; e para os provetes triturados apenas com o aumento da área molhada (ou exposta à solução).

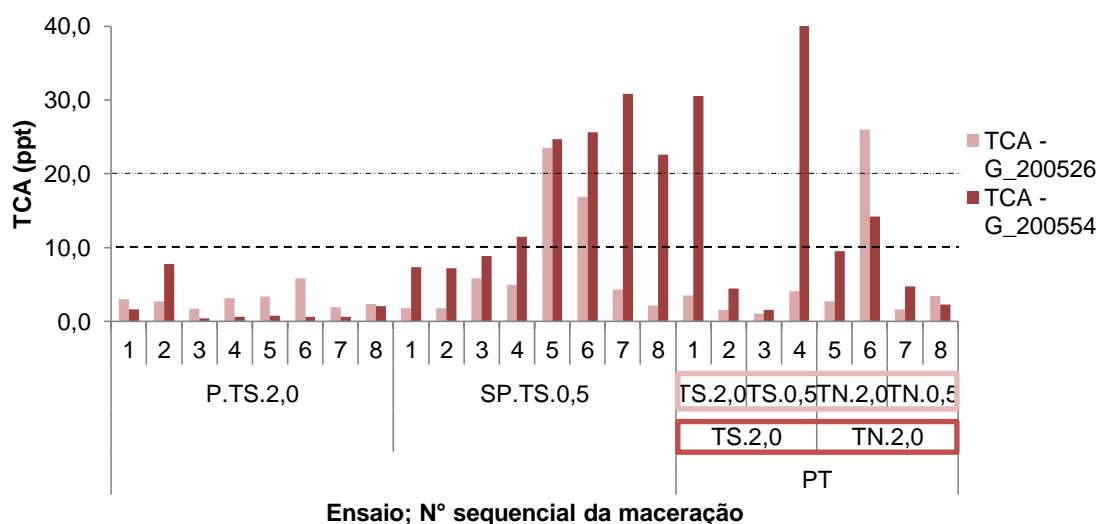


Figura 31 - Valores de 2,4,6-tricloroanisol na guia 200526 e 200554 da apara Broca.

Nas duas guias (#6, G_200553; #8, G_4434) em que o procedimento normal de análise detectou contaminações, não se detectou qualquer valor fora de especificação no ensaio de controlo. Nestas guias, a contaminação foi detectada no ensaio de sobra de provetes triturada e, para uma delas (#8), no ensaio de provetes triturados (Figura 32). Mais uma vez, um aumento no número de detecções resultante do aumento da área molhada e da representatividade da amostragem.

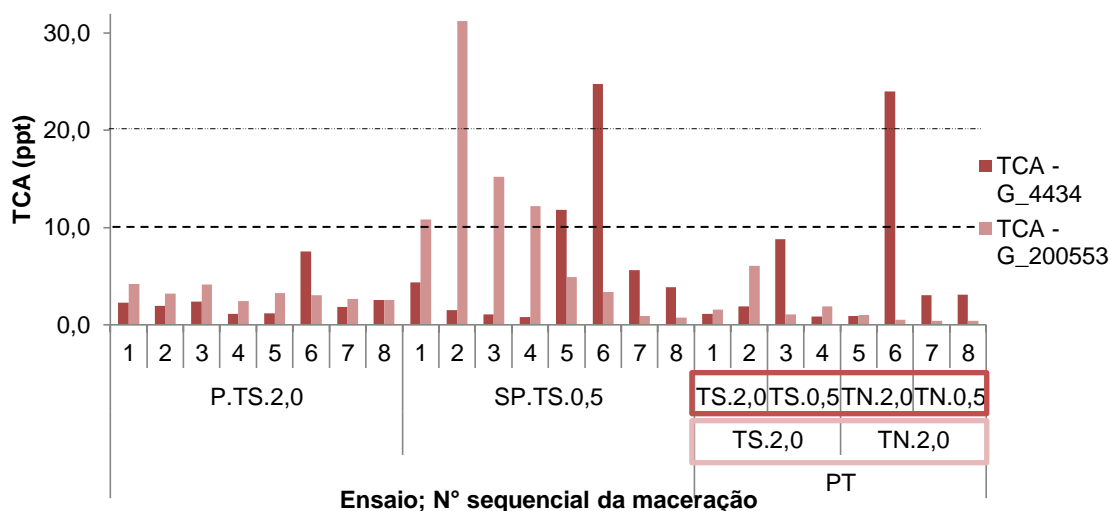


Figura 32 - Valores de 2,4,6-tricloroanisol na guia 4434 e 200553 da apara Broca.

Para a guia #4, G_200558 apenas foram detectadas contaminações no ensaio de provetes triturados, apesar de se ter encontrado valores de TCA de 8,45, 9,44 e 9,17 ppt no ensaio de sobra de provetes triturada. Demonstrando-se que reanalisando o mesmo material em triturado aumenta-se a probabilidade de detecção de valores fora de especificação.

Na guia #5, G_2/14 apenas foi detectado um valor fora de especificação no ensaio de apara em provetes, detecção que não se verificou nas restantes vinte e três análises da guia. Resultados que apontam para a detecção de uma contaminação altamente localizada, não representativa da guia.

Em semelhança com os resultados apresentados para a apara Refugo, é possível observar na Figura 33 a percentagem de detecções de cada ensaio comparativamente à percentagem da respectiva população no ensaio de controlo.

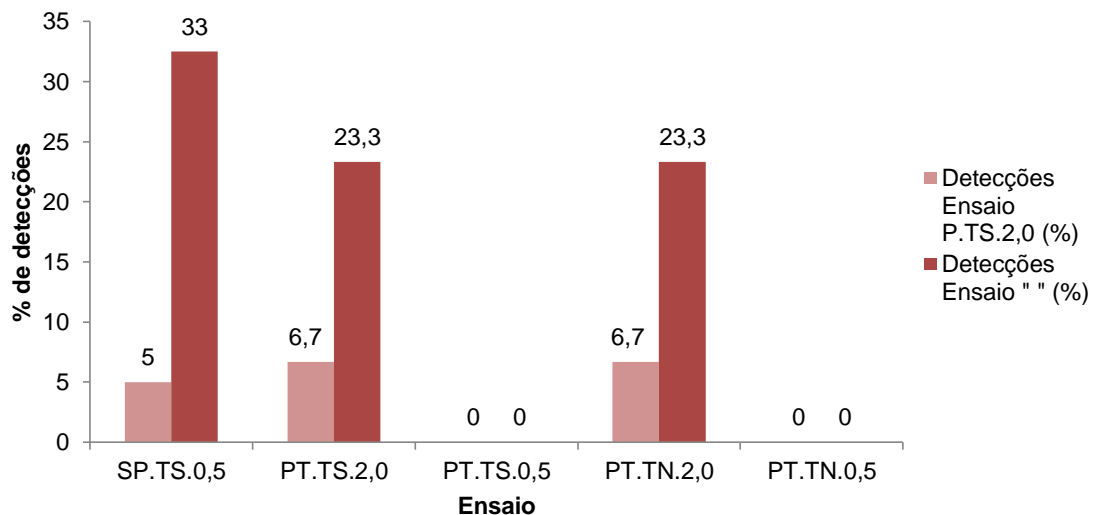


Figura 33 - Detecção de contaminações na apara Broca, por ensaio, em percentagem.

No ensaio de sobra de provetes triturada verificou-se que com o aumento da representatividade é possível observar a heterogeneidade de TCA na cortiça, um aumento na média dos ensaios e número de detecções. Num total de oitenta amostras, detectaram-se vinte e seis valores fora de especificação. Enquanto no ensaio de controlo apenas se detectaram quatro valores fora de especificação.

O aumento de 28% nas detecções de contaminações, do ensaio de controlo para o ensaio de sobra de provetes triturada, vem mais uma vez evidenciar que, com o aumento da área superficial e aumento da representatividade da guia de apara, através da trituração, é possível obter um melhor ponto de situação sobre o teor de TCA na guia.

Nos ensaios de provetes triturados com o aumento da área específica, garantindo-se o mesmo material de análise, é possível observar o aumento a detecção de contaminações (previamente inacessíveis) e um aumento da média de TCA dos ensaios. Verificou-se a detecção de catorze valores fora de especificação, em contraste com os quatro detectados no ensaio de controlo. Detecções efectuadas nos ensaios com Terras e sem Terras, para um volume de dois litros, onde se detectaram sete valores superiores a dez ppt (dois detectados no controlo). Em relação ao volume de meio litro, não foram detectados quaisquer valores fora de especificação, quer nos ensaios, quer no controlo.

Em conformidade com os resultados obtidos para a apara Refugo, é possível inferir, mais uma vez, que a detecção destes valores em provetes triturados se deveu à redução granulométrica com um consequente aumento de área de exposição à solução alcoólica, um aumento do material do provete analisado e um aumento da probabilidade de detecção de guias contaminadas.

No caso da Broca, caso se efectuasse apenas o procedimento de análise normal (replicado por P.TS.2,0), no final do estudo poder-se-ia afirmar que cinco guias de apara teriam sido

consumidas, estando contaminadas (apenas consideradas as guias em que se detectou mais que ou três valores fora de especificação).

Apara Especial

Neste tipo de apara não se esperava obter a detecção de guias contaminadas. Esta assumpção tem por base o facto de se tratar de uma apara limpa, isto é, da qual se retirou a costa e a barriga; de se tratar de uma apara resultante da fabricação de discos; da experiência transmitida pelos colaboradores apontar para este desfecho e que, em geral, não possui um grande tempo de armazenagem antes de chegar ao armazém (menores probabilidades de contaminação). Das sete guias de apara Especial analisadas no estudo, seis provieram da unidade industrial adjacente à Equipar, a Amorim Florestal. Os resultados da análise das sete guias não evidenciaram qualquer valor de TCA fora de especificação (Tabela 7).

Tabela 7 - Detecção de contaminações na apara Especial. Número de valores fora de especificação consoante o ensaio realizado. √(#) – Valores fora de especificação (# - número de valores); X – Valores dentro de especificação

Especial - (√) Valores TCA > 10 ppt								
#	Guia	Lab.	Ensaio P.TS.2,0	Ensaio SP.TS.0,5	Ensaio PT.TS.2,0	Ensaio PT.TS.0,5	Ensaio PT.TN.2,0	Ensaio PT.TN.0,5
1	G_201330	X	X	X	X	X	X	X
2	G_4332	X	X	X	X	X	-	-
3	G_4359	X	X	X	X	X	X	X
4	G_4405	X	X	X	X	X	X	X
5	G_4450	X	X	X	X	X	X	X
6	G_4487	X	X	X	X	-	X	-
7	G_4504	X	X	X	X	-	X	-

4.2.2 Variação dos Valores de TCA para cada Ensaio

A análise das médias das macerações de cada ensaio reflecte o perfil de cada tipo de apara. Os valores obtidos permitem estudar a variação da análise de apara em provete para a análise de triturado.

Apara Refugo

No Refugo, a aplicação do ensaio de sobra de provetes triturada (SP) conduziu a um aumento de 46% no valor médio de TCA da apara, com um aumento de 11% no desvio-padrão (Figura 34). Seria de esperar que o desvio padrão baixasse, em consequência de valores de TCA, em apara triturada, mais uniformes. Expectativa que não foi comprovada devido à elevada heterogeneidade da localização de TCA na cortiça. Com a trituração garantiu-se o acesso da

solução alcoólica a regiões contaminadas na cortiça, regiões que possivelmente estariam anteriormente fora de alcance de análise na cortiça dos provetes. Esta evidência originou a que se continuasse a detectar valores de TCA concordantes com os dos provetes e ainda valores superiores e inferiores (inferiores, devido a se tratar de um material diferente).

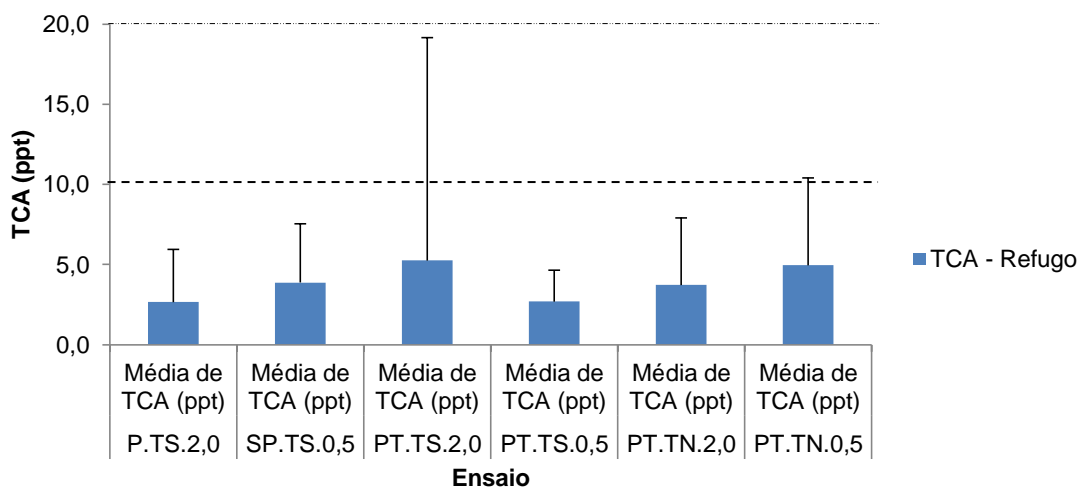


Figura 34 - Valor médio de TCA da apara Refugio em cada ensaio e respectivo desvio-padrão.

Na Figura 34 é possível observar que nos ensaios em que se triturou a apara, anteriormente caracterizada (provetes), observou-se um aumento generalizado no valor médio de TCA comparativamente ao ensaio de controlo.

O maior aumento, 84%, registou-se no ensaio sem Terras em meio litro, seguido pelo ensaio com Terras em dois litros (78%), pelo ensaio sem Terras em dois litros (47%) e finalmente pelo ensaio com Terras em meio litro (23%). É de notar que a variação do desvio-padrão segue a tendência do valor médio (Tabela 8, linha i).

Resultados que parecem indicar existência de um aumento dos valores de TCA, após o aumento da representatividade da amostragem e do aumento da área molhada da cortiça (independentemente do volume de maceração).

Apara Broca

Na Figura 35, para a apara Broca, com a implementação do ensaio de sobra de provetes triturada, observou-se um aumento no valor médio de TCA da apara.

Nesta apara, comparativamente à apara Refugio, notou-se um maior crescimento, com um aumento de 201% em relação ao valor do ensaio de controlo (aumento do desvio-padrão de 170%). Resultados indicativos de um aumento nos valores de TCA resultante do aumento da área de exposição à solução (área molhada) e do aumento da representatividade da amostragem (apesar de uma diminuição de volume).

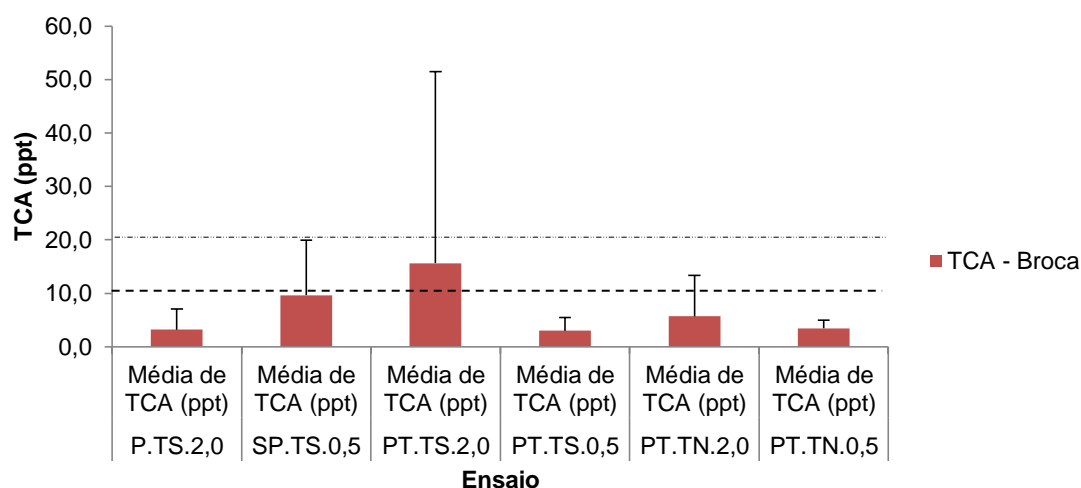


Figura 35 - Valor médio de TCA da apara Broca em cada ensaio e respectivo desvio-padrão.

Nos ensaios de provetes triturados, os maiores aumentos de TCA registaram-se nas experiências realizadas com Terras, com o ensaio em dois litros a registar um aumento de 301%, seguido do ensaio em meio litro com um aumento de 74%. Nos ensaios sem Terras a tendência é semelhante, com o maior aumento no ensaio realizado em dois litros (73%).

É de notar que só no ensaio sem Terras em meio litro se notou uma diminuição no desvio-padrão, e que em semelhança com os resultados obtidos para o Refugo, o maior aumento do desvio-padrão registou-se no ensaio com o maior aumento no valor médio, seguido do com o segundo maior aumento (Tabela 8, linha ii).

Apara Especial

Na Figura 36, para a apara Especial, apesar de não se ter registado valores de TCA fora de especificação, a tendência do aumento deste valor médio com a trituração mantem-se.

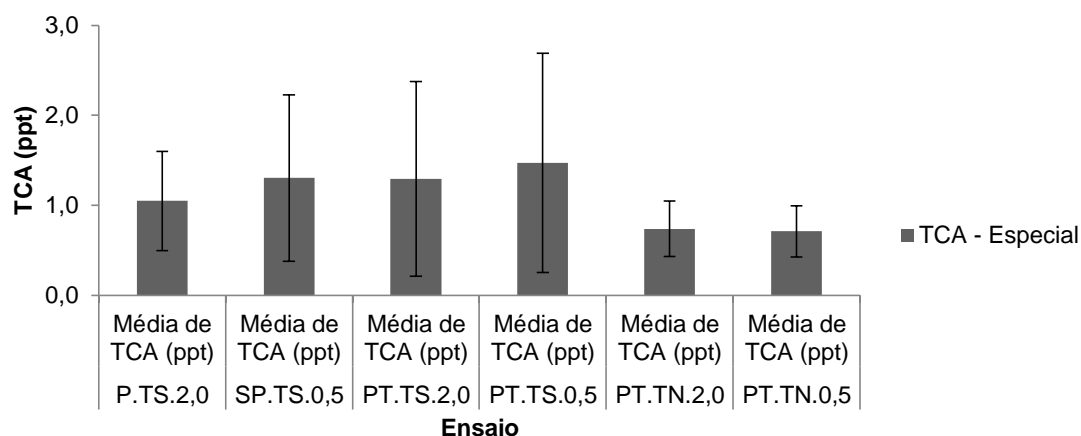


Figura 36 - Valor médio de TCA da apara Especial em cada ensaio e respectivo desvio-padrão.

Para o ensaio de sobra de provetes triturada verificou-se um aumento de 24% na média de TCA, com um aumento no desvio-padrão de 68%.

Nos ensaios de provetes triturados, observou-se um aumento nos valores de TCA para os ensaios com Terras e uma diminuição para os ensaios sem terra, sendo que os de meio litro exibem os extremos obtidos. O desvio-padrão segue, mais uma vez, a tendência do valor médio, com aumentos nos ensaios com Terras e diminuições nos ensaios sem Terras (Tabela 8, linha iii).

Tabela 8 – Variação do valor médio de TCA e do respectivo desvio padrão, por ensaio, face ao ensaio de controlo (ensaio P.TS.2,0 – aparta em provetes); μ – variação na média; σ – variação no desvio padrão.

Ensaio:		SP.TS.0,5		PT.TS.2,0		PT.TS.0,5		PT.TN.2,0		PT.TN.0,5	
Apara		μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ
		TCA (ppt)	TCA (ppt)	TCA (ppt)	TCA (ppt)	TCA (ppt)	TCA (ppt)	TCA (ppt)	TCA (ppt)	TCA (ppt)	TCA (ppt)
i.	Refugo	46%	11%	78%	161%	23%	14%	47%	184%	84%	335%
ii.	Broca	201%	170%	301%	783%	74%	226%	73%	104%	54%	-25%
iii.	Especial	24%	68%	19%	148%	22%	108%	-30%	-54%	-33%	-50%

4.2.3 Correlação entre os Resultados em Apra e os Resultados em Apra Triturada

Para os resultados obtidos em cada ensaio, e para as observações anteriormente efectuadas, tornou-se relevante proceder ao tratamento dos dados com vista à obtenção de uma correlação entre os valores detectados em provetes e os respectivos ensaios de trituração. É de notar que, geralmente, uma correlação é considerada forte quando o coeficiente de correlação, r , é maior que 0,8 ($R^2=0,64$). Valor que varia consoante a natureza do estudo efectuado e que é superior para estudos químicos. Mas que no entanto, visto que a cortiça apresenta uma elevada heterogeneidade em relação ao teor e à localização do TCA, foi considerado como indicativo de uma boa correlação. O coeficiente de determinação $R^2=0,64$ significa que 64% da variação total do TCA em trituração é explicada pela relação linear estabelecida com o valor de TCA em provetes.

A correlação entre os ensaios efectuou-se compartimentando os dados por tipo de apra, isto é, efectuando uma análise para a apra Refugo e uma para a apra Broca (a apra Especial foi excluída desta análise, visto que não se detectou qualquer valor fora de especificação).

Apra Refugo

Primeiramente efectuou-se a comparação dos dados, considerando todos os valores referentes a esta apra, desconsiderando a sua proveniência (as guias).

Para o ensaio de sobra de provetes trituração, em meio litro, não se detectou uma correlação considerada forte com os resultados do ensaio de controlo (Figura 37).

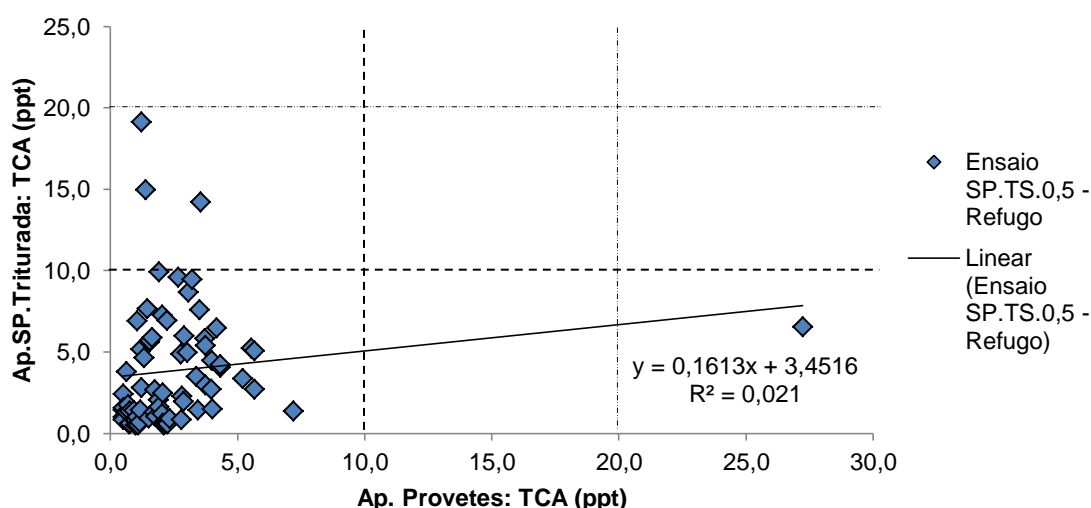


Figura 37 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apra em provetes e os valores da trituração do excedente da brocagem (ensaio SP.TS.0,5), apra Refugo.

Perante a inconclusividade desta análise, procedeu-se a uma análise guia a guia. Esta abordagem teve o objectivo de eliminar um factor possivelmente responsável pela incerteza, a multiplicidade de proveniências.

Da observação da Figura 38, é possível constatar que cada guia apresenta uma variação diferente. Estas variações falham ainda em fornecer correlações fortes, pelo que não é possível concluir, matematicamente, qual o efeito da aplicação do ensaio da trituração do excedente da brocagem dos provetes (sobra de provetes triturada), para a apara Refugo.

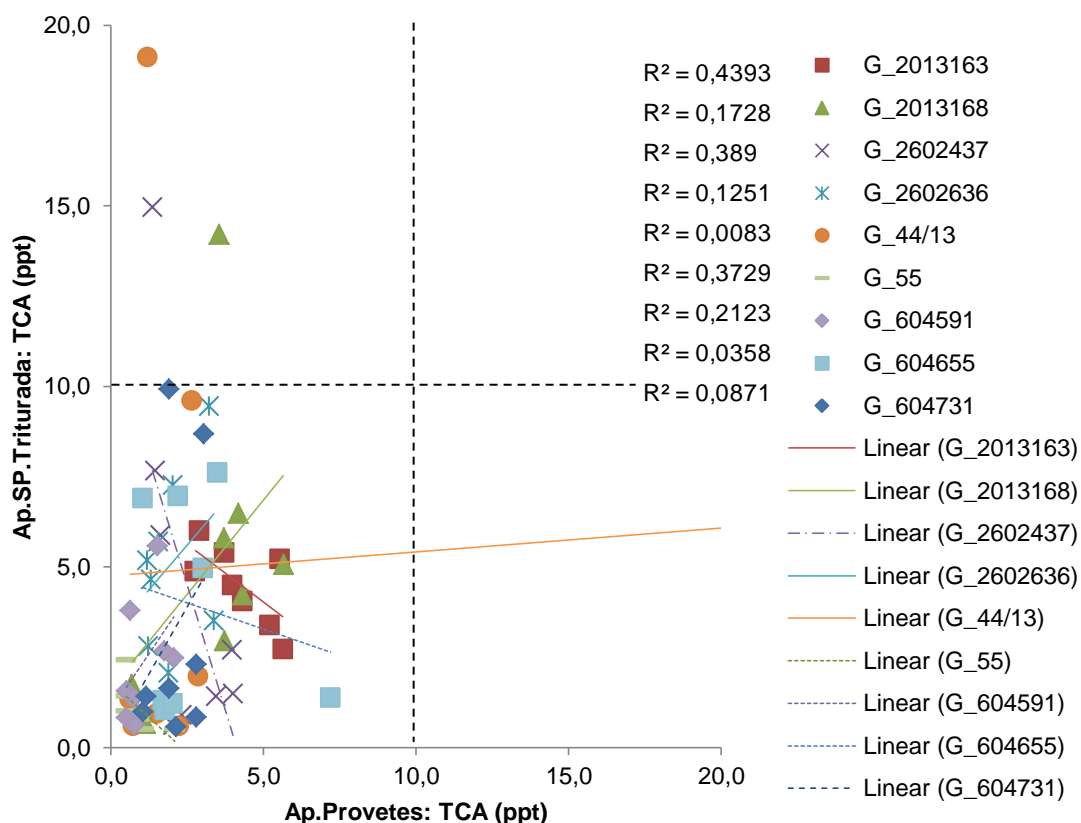


Figura 38 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração do excedente da brocagem (ensaio SP.TS.0,5), para cada guia de apara Refugo; (eixos restringidos a TCA = 20 ppt com o objectivo de se obter uma melhor observação; coeficientes de regressão segundo a ordem da legenda).

Em relação aos ensaios de provetes triturados, o procedimento de análise de dados efectuou-se pela mesma metodologia. Primeiramente, considerando a totalidade da apara (desprezando a proveniência), verificam-se tendências de crescimento positivas, com o aumento dos valores em provetes a acarretar um aumento nos valores de apara triturada.

Apenas no ensaio sem Terras em meio litro se obteve uma correlação forte ($R^2=0,7542$), para os restantes tal não se verificou (Figura 39; Figura 40; Figura 41 e Figura 42).

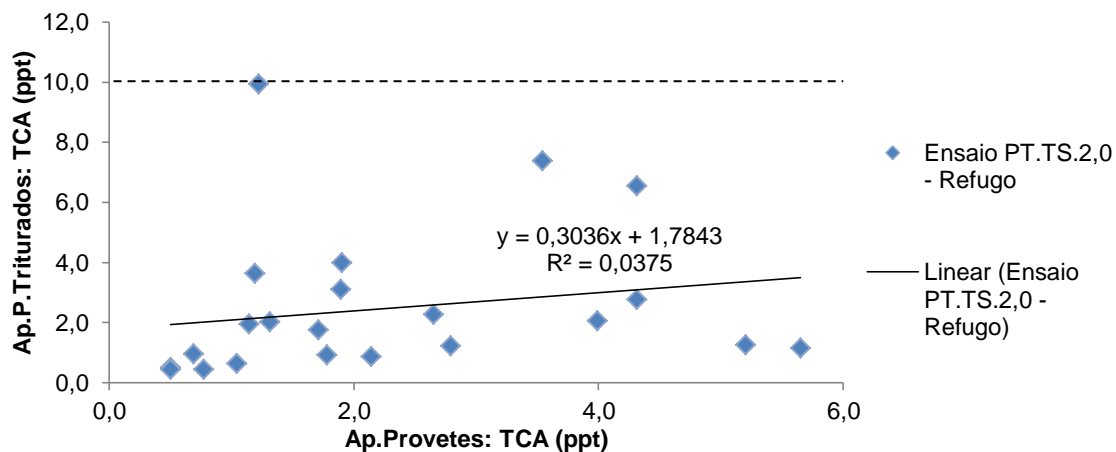


Figura 39 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração dos mesmos, em dois litros com Terras (PT.TS.2,0), apara Refugo; (exclusão do ponto X;Y=27.23;69.51 que tornaria a correlação em $y=2.4828x-2.816$, $R^2=0.908$).

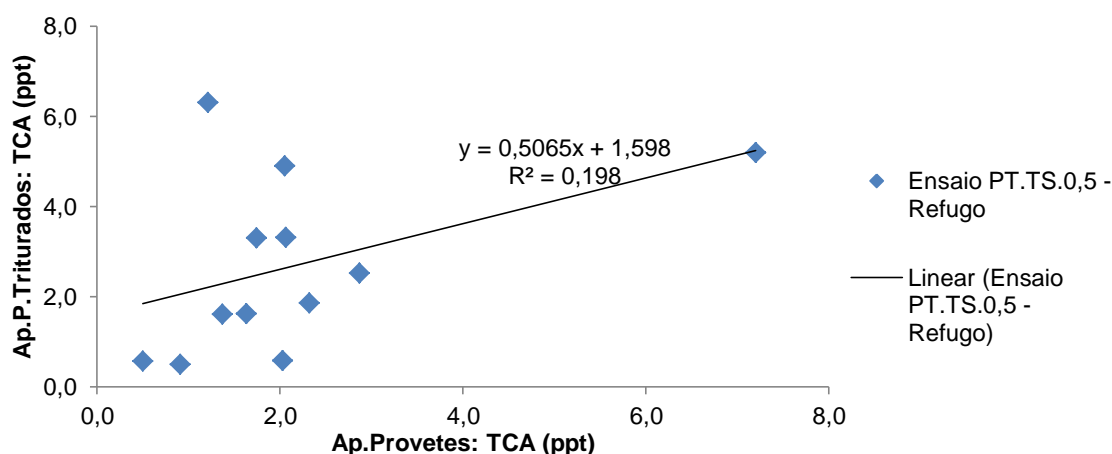


Figura 40 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração dos mesmos, em meio litro com Terras (PT.TS.0,5), apara Refugo.

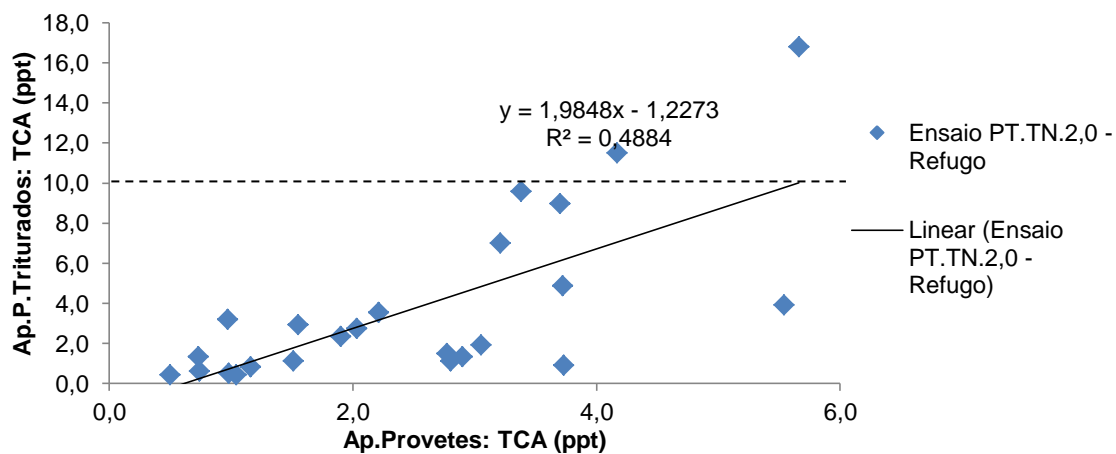


Figura 41 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração dos mesmos, em dois litros sem Terras (PT.TN.2,0), apara Refugo.

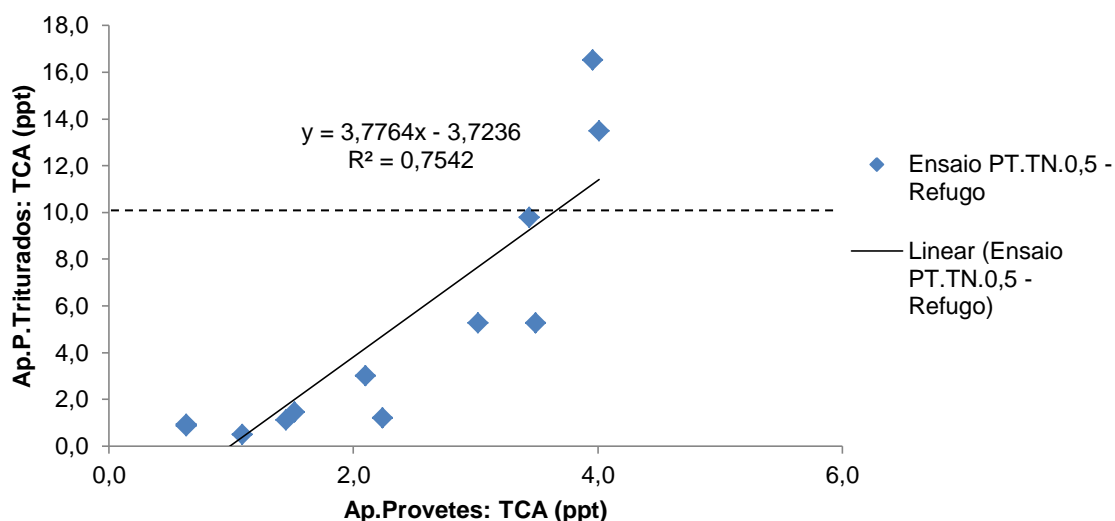


Figura 42 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração dos mesmos, em meio litro sem Terras (PT.TN.0,5), apara Refugo.

Efectuando a compartimentação segundo a proveniência, a análise da aplicação de cada ensaio nas respectivas guias conseguiu apresentar algumas correlações fortes ($R^2 > 0,64$), sendo possível afirmar que da aplicação de ensaios sem Terras se obtêm valores de coeficientes de correlação superiores aos obtidos nas análises com Terras (Tabela 9 e Tabela 10).

Esta observação poderá ser indicativa da influência das Terras, que segundo as aparências, teriam um efeito dispersivo nos valores de TCA.

Tabela 9 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração dos mesmos, para os ensaios com Terras, apara Refugo; ($R^2 = 1$ é indicativo de ensaios com apenas duas amostras; N.A., não aplicável).

Guia	Correlação	Coef. de Correlação	Correlação	Coef. de Correlação
	Ensaio PT.TS.2,0		Ensaio PT.TS.0,5	
G_2013163	$y = -0,8173x + 5,7279$	$R^2 = 0,6929$	-	-
G_2013168	$y = 0,4169x + 2,0418$	$R^2 = 0,638$	-	-
G_2602437	-	-	$y = 1,4828x - 0,2345$	$R^2 = 0,1533$
G_2602636	$y = -3,8849x + 10,131$	$R^2 = 0,1282$	-	-
G_44/13	$y = 2,7352x - 4,9681$	$R^2 = 1$	$y = -2,2831x + 9,0726$	$R^2 = 1$
G_55	$y = 0,5$	N.A.	$y = -0,1707x + 0,6554$	$R^2 = 1$
G_604591	$y = 0,44$	N.A.	$y = 0,0625x + 3,1913$	$R^2 = 1$
G_604655	$y = -12x + 22,28$	$R^2 = 1$	$y = 0,8936x - 1,234$	$R^2 = 1$
G_604731	$y = 0,1854x + 1,3227$	$R^2 = 0,0075$	-	-

Tabela 10 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração dos mesmos, para os ensaios sem Terras, apara Refugo; ($R^2 = 1$ é indicativo de ensaios com apenas duas amostras).

Guia	Correlação	Coef. de Correlação	Correlação	Coef. de Correlação
	Ensaio PT.TN.2,0		Ensaio PT.TN.0,5	
G_2013163	$y = 0,9273x - 1,5483$	$R^2 = 0,7496$	-	-
G_2013168	$y = 4,9257x - 10,699$	$R^2 = 0,8313$	-	-
G_2602437	-	-	$y = 5,3435x - 6,9468$	$R^2 = 0,9315$
G_2602636	$y = 3,5057x - 3,3433$	$R^2 = 0,8863$	-	-
G_44/13	$y = -0,2821x + 1,5359$	$R^2 = 1$	$y = 0,1739x + 0,8204$	$R^2 = 1$
G_55	$y = -271x + 266,08$	$R^2 = 1$	$y = 2,495x - 2,2196$	$R^2 = 1$
G_604591	$y = 0,7083x + 0,0858$	$R^2 = 1$	$y = 0,6742x + 0,4453$	$R^2 = 1$
G_604655	$y = 2,6581x - 2,3244$	$R^2 = 1$	$y = 0,0426x + 5,1315$	$R^2 = 1$
G_604731	$y = 0,245x + 1,0117$	$R^2 = 0,0932$	-	-

Considerando os ensaios de provetes triturados como um todo e apenas nas guias G_2013168, G_2602437 e G_44/13 é possível observar a existência de correlações fortes e positivas (Figura 43).

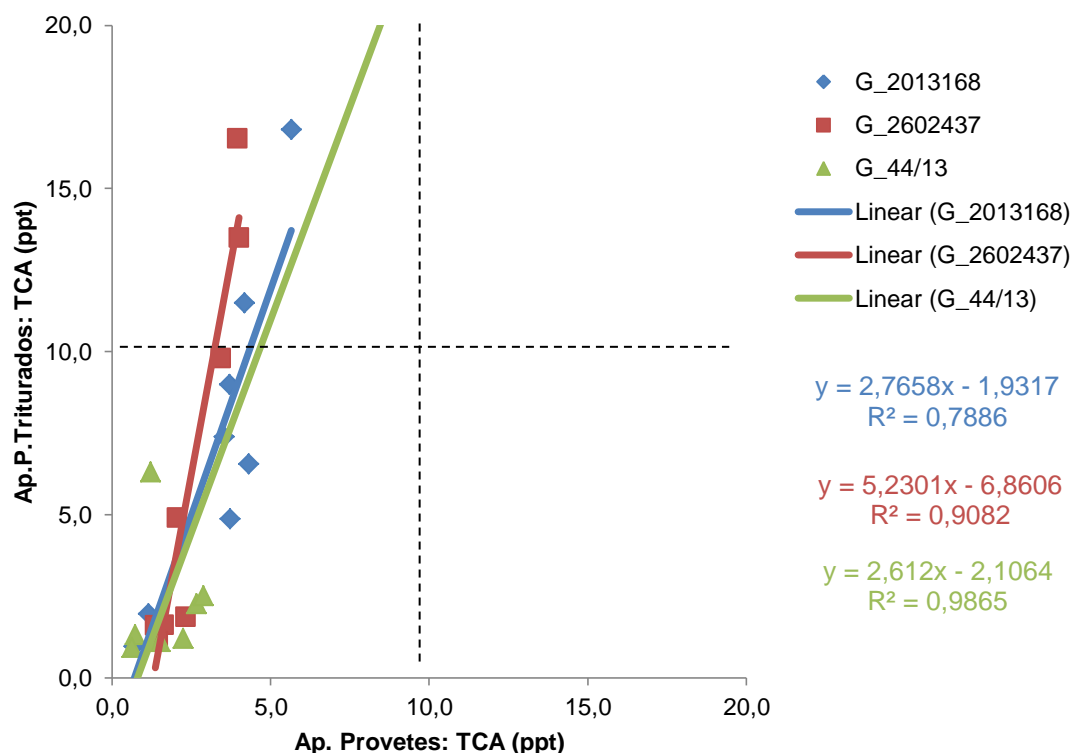


Figura 43 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração dos mesmos (ensaios PT), das guias G_2013168, G_2602437 e G_44/13 da apara Refugo.

Apara Broca

Em semelhança com o procedimento adoptado para a apara Refugo, primeiramente efectuou-se a comparação dos dados considerando a totalidade da apara.

Para o ensaio de sobra de provetes triturada, excedente da Brocagem, não se detectou uma correlação forte com os resultados do ensaio de controlo (*Figura 44*).

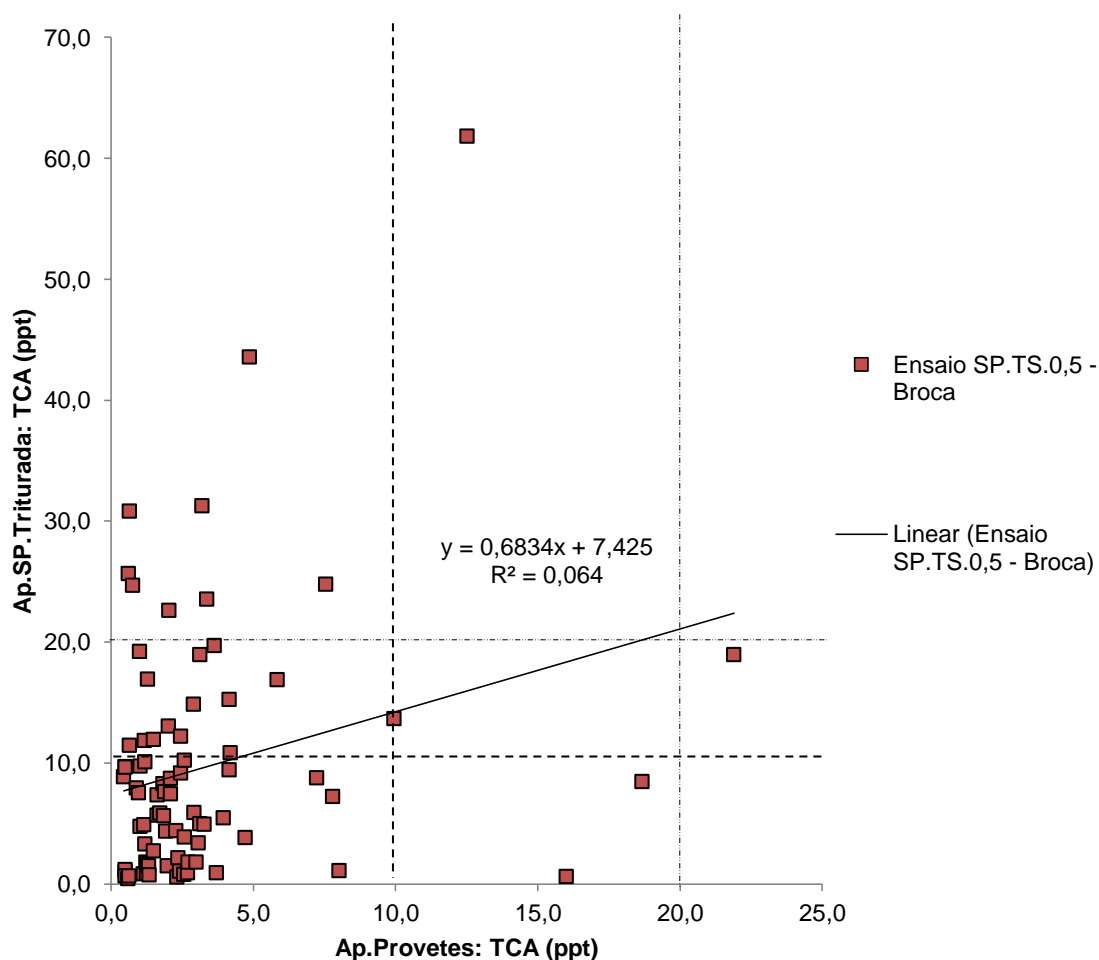


Figura 44 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração do excedente da brocagem (SP.TS.0,5), apara Broca.

Efectuando-se a análise guia a guia. Observa-se mais uma vez a diversidade de tendências, com a predominância das positivas, com duas correlações fortes (*Figura 45*).

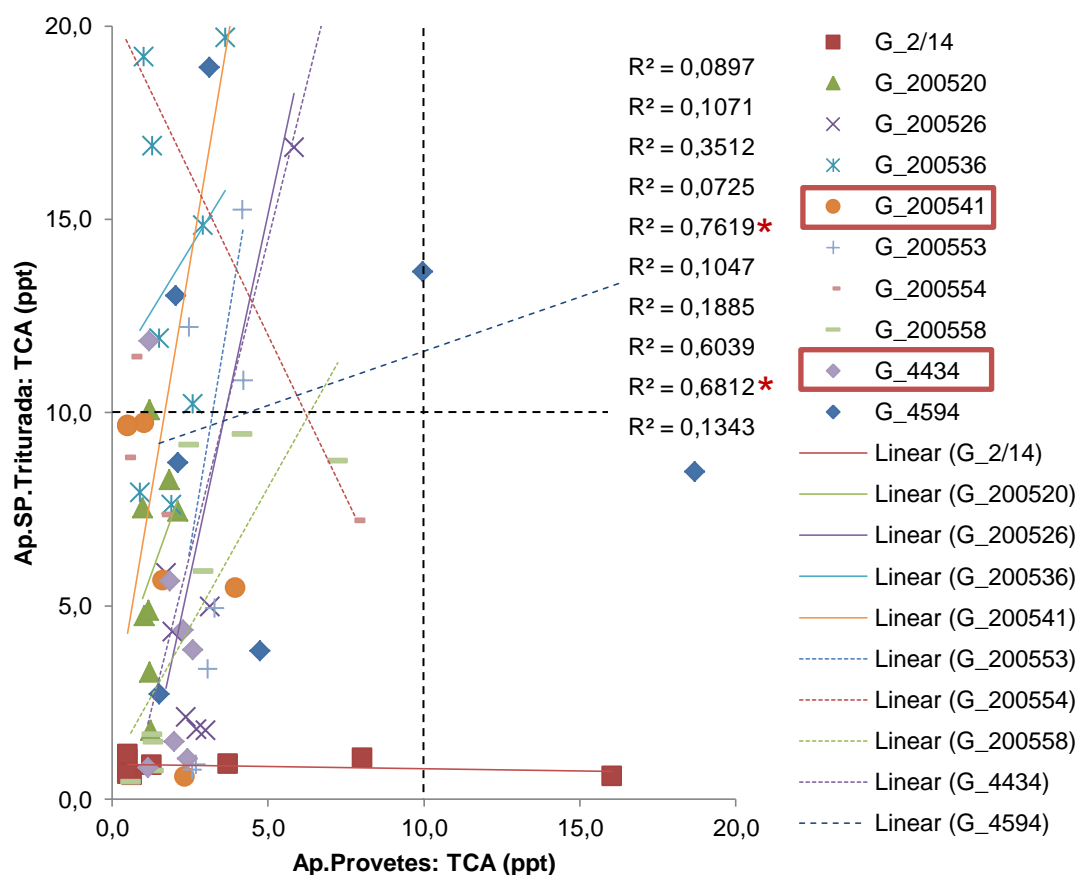


Figura 45 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração do excedente da brocagem (SP.TS.0,5), para cada guia de apara Broca; (eixos restringidos a TCA = 20 ppt; coeficientes de regressão segundo a ordem da legenda).

Analisando os ensaios de provetes triturados, os valores não apresentam uma correlação forte com os valores do ensaio de controlo (Figura 46; Figura 47; Figura 48 e Figura 49).

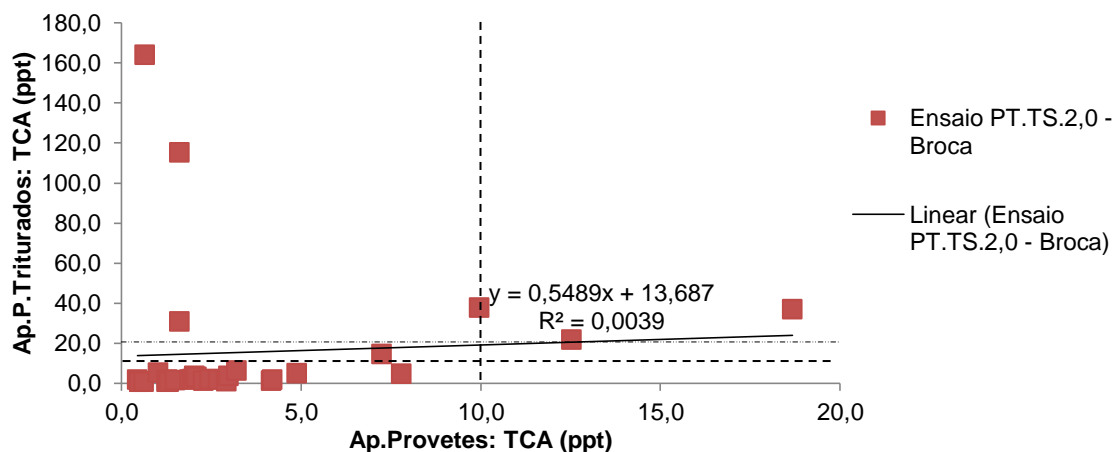


Figura 46 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração dos mesmos, em dois litros com Terras (PT.TS.2,0), apara Broca.

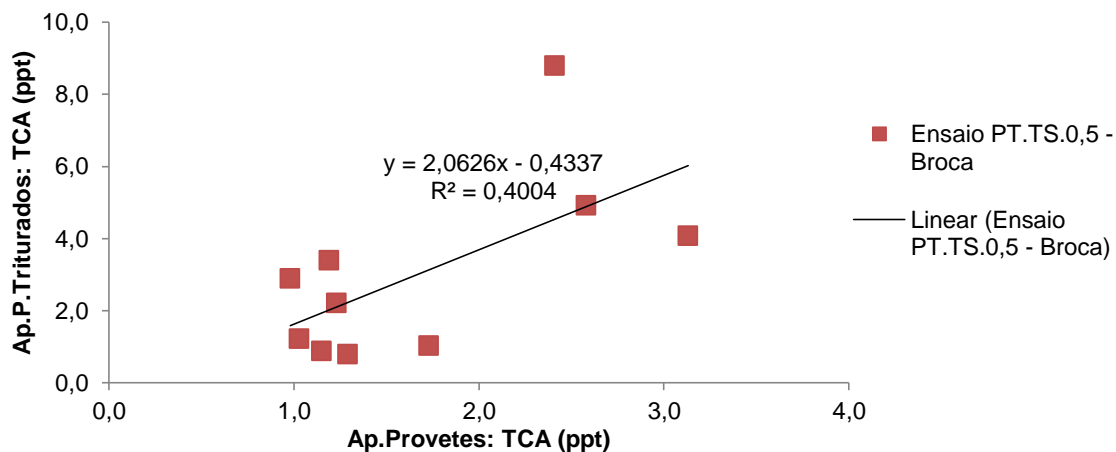


Figura 47 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração dos mesmos, em meio litro com Terras (PT.TS.0,5), apara Broca.

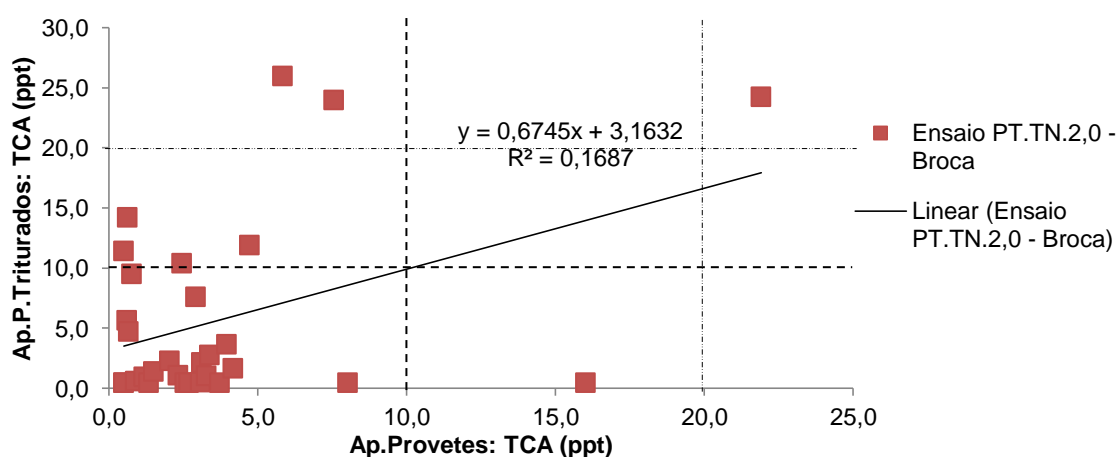


Figura 48 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração dos mesmos, em dois litros sem Terras (PT.TN.2,0), apara Broca.

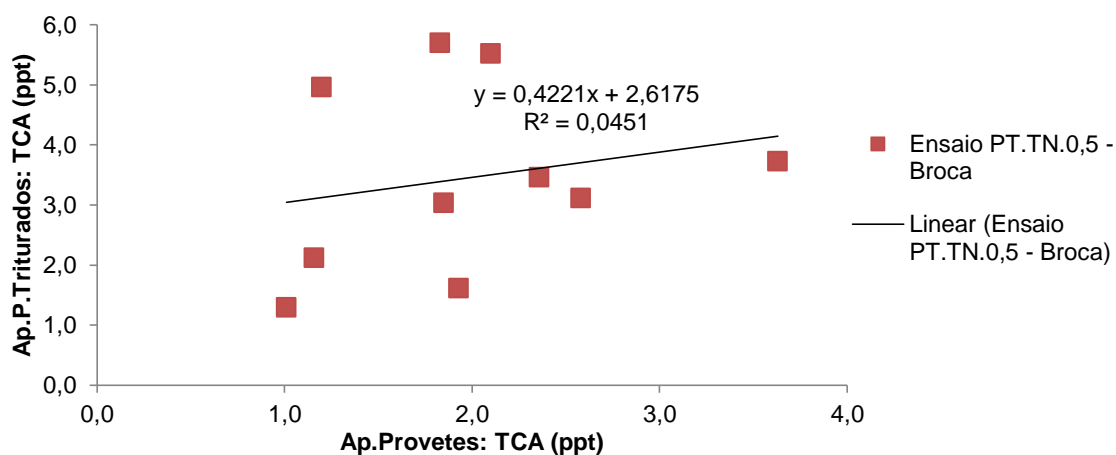


Figura 49 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração dos mesmos, em meio litro sem Terras (PT.TN.0,5), apara Broca.

Com a diferenciação guia a guia obtêm-se, mais uma vez, correlações significativas (exceção da do ensaio PT.TS.2,0 da guia 200558 que é resultado de um valor elevado que desloca a correlação para um $R^2=0,9119$, caso se desconsiderasse esse ponto, ter-se-ia uma correlação com $R^2=0,0585$).

Em semelhança com a análise da apara Refugo, também na Broca se verificam valores de coeficientes de correlação superiores nas correlações dos ensaios sem Terras (Tabela 11 e Tabela 12).

Tabela 11 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração dos mesmos, para os ensaios com Terras, apara Broca; ($R^2 = 1$ é indicativo de ensaios com apenas duas amostras; N.A., não aplicável).

Guia	Correlação	Coef. de Correlação	Correlação	Coef. de Correlação
	Ensaio PT.TS.2,0		Ensaio PT.TS.0,5	
G_2/14	$y = 0,44$	N.A.	-	-
G_200520	-	-	$y = 1,9722x + 0,2383$	$R^2 = 0,0641$
G_200526	$y = 6,8929x - 17,08$	$R^2 = 1$	$y = 2,1714x - 2,7266$	$R^2 = 1$
G_200536	$y = 1,275x - 0,6725$	$R^2 = 1$	$y = 3,2016x - 3,35$	$R^2 = 1$
G_200541	$y = -2,9756x + 51,575$	$R^2 = 0,0887$	-	-
G_200553	$y = -0,9769x + 6,0864$	$R^2 = 0,1272$	-	-
G_200554	$y = -9,1961x + 74,293$	$R^2 = 0,1735$	-	-
G_200558	$y = 2,3239x - 3,0865$	$R^2 = 0,9119$	-	-
G_4434	$y = -2,5333x + 6,926$	$R^2 = 1$	$y = 6,2778x - 6,3394$	$R^2 = 1$
G_4594	$y = 2,1893x + 2,3149$	$R^2 = 0,7851$	-	-

Tabela 12 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração dos mesmos, para os ensaios sem Terras, apara Broca; ($R^2 = 1$ é indicativo de ensaios com apenas duas amostras; N.A., não aplicável).

Guia	Correlação	Coef. de Correlação	Correlação	Coef. de Correlação
	Ensaio PT.TN.2,0		Ensaio PT.TN.0,5	
G_2/14	$y = 0,44$	N.A.	-	-
G_200520	-	-	$y = 2,5364x + 0,5766$	$R^2 = 0,5044$
G_200526	$y = 9,435x - 29,13$	$R^2 = 1$	$y = 4,2791x - 6,6486$	$R^2 = 1$
G_200536	$y = 3,4653x - 2,4942$	$R^2 = 1$	$y = 0,9275x + 0,3532$	$R^2 = 1$
G_200541	$y = -0,8863x + 5,7456$	$R^2 = 0,0854$	-	-
G_200553	$y = 0,6862x - 1,3899$	$R^2 = 0,6895$	-	-
G_200554	$y = -5,3844x + 13,186$	$R^2 = 0,4825$	-	-
G_200558	$y = -0,328x + 5,2327$	$R^2 = 0,0129$	-	-
G_4434	$y = 3,6144x - 3,345$	$R^2 = 1$	$y = 0,1096x + 2,8273$	$R^2 = 1$
G_4594	$y = 1,0597x + 1,6338$	$R^2 = 0,8851$	-	-

Considerando os ensaios de provetes triturados como um todo é possível observar a predominância tendências positivas e de duas correlações fortes e positivas (Figura 50).

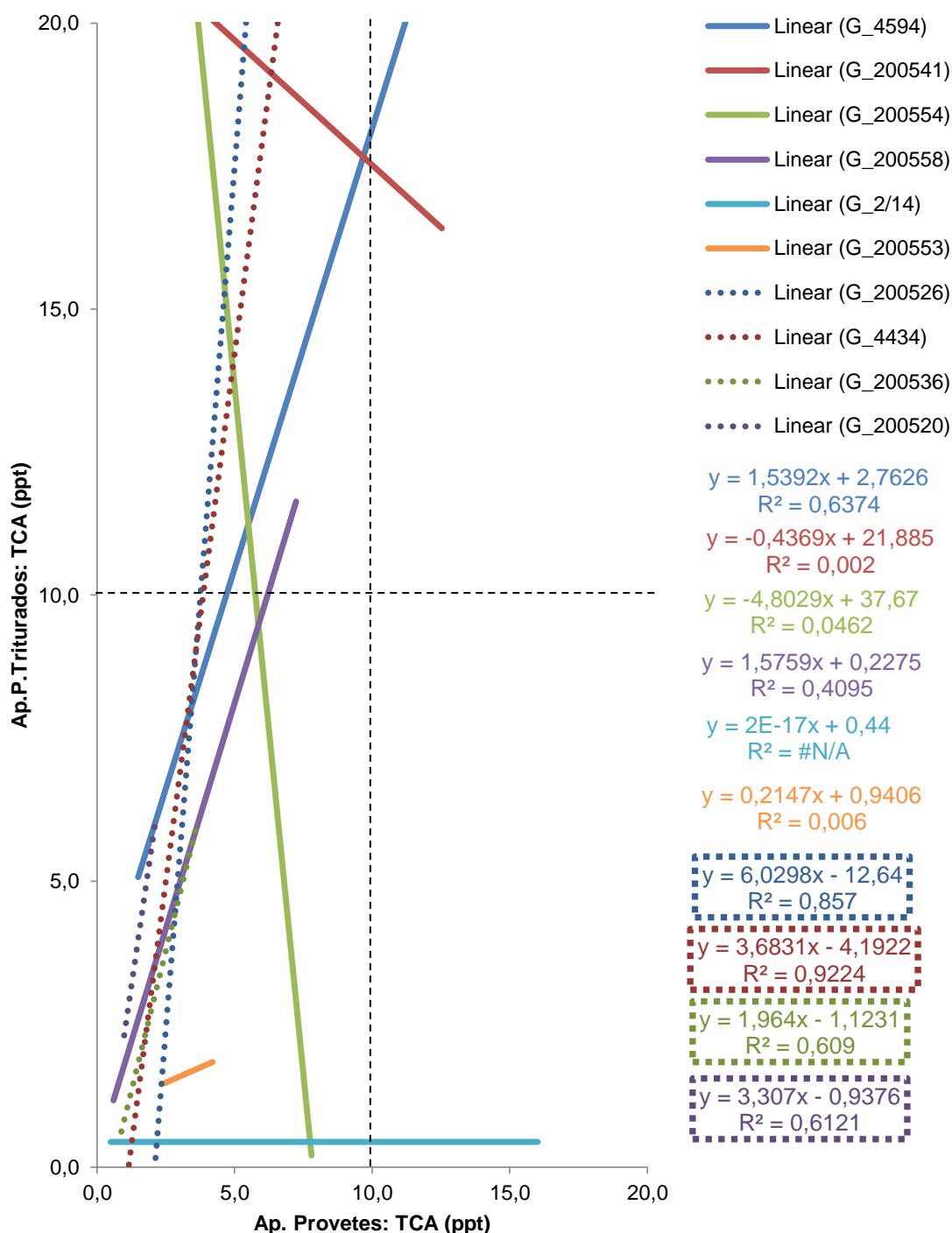


Figura 50 - Correlação entre os valores de TCA (ppt) de apara em provetes e os valores da trituração dos mesmos (ensaios PT), das guias da apara Broca.

4.2.4 Tratamento Estatístico

O tratamento estatístico dos dados efectuou-se através da análise de variância (ANOVA) com o objectivo de estabelecer a comparação, ou teste, dentro de cada qualidade e entre as diferentes qualidades de cortiça de trituração (Refugo, Especial e Broca); dentro de cada metodologia e entre as metodologias de ensaio aplicadas (análise de provetes, sobra de provetes triturada e provetes triturados); dentro de cada volume e entre os volumes de maceração (0,5 e 2,0 litros); e dentro da presença/ausência de Terras e entre a presença/ausência de Terras. Averigua-se a existência de significância estatística na diferença entre as variáveis ou grupos estatísticos.

Numa primeira fase, analisaram-se as populações dos factores e numa segunda fase as possíveis interacções entre os mesmos.

A análise estatística efectuou-se usando uma aplicação informática em Microsoft Office Excel, o XLSTAT – Statistical Software.

Análise da qualidade, ou tipo, da cortiça de trituração

Através da ANOVA (Tabela 13) e do teste de Fisher, com um intervalo de confiança (IC) de 95%, foi possível observar e comprovar que os valores de TCA (ppt) obtidos para cada tipo de apara apresentam diferenças significativas entre si (Figura 51).

Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) da qualidade da cortiça de trituração.

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	Pr > F
Modelo	2	3797,206	1898,603	19,582	< 0,0001
Erro	621	60211,029	96,958		
Total Corrigido	623	64008,235			

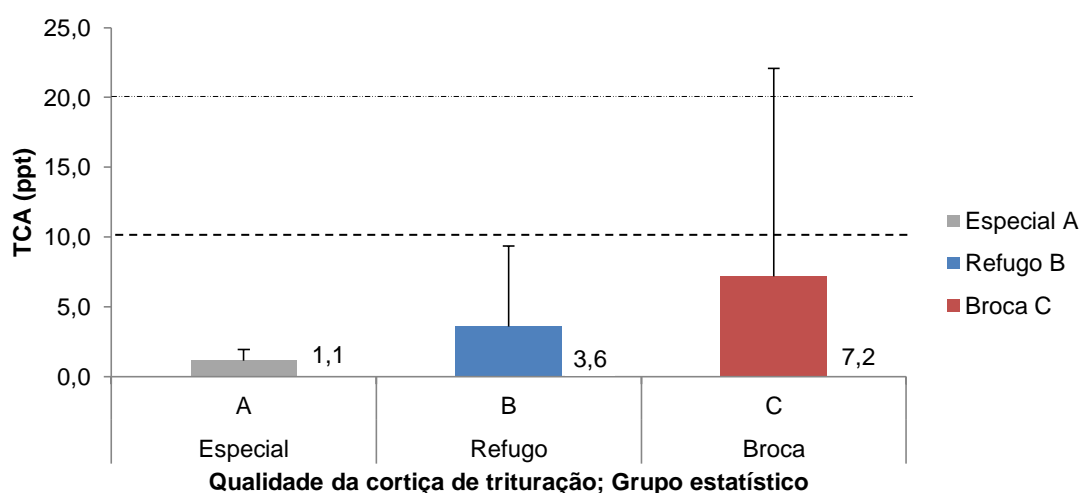


Figura 51 - Análise estatística do tipo de cortiça de trituração; média representada no rótulo de dados; representado o desvio-padrão positivo.

Com base nos resultados, pela Figura 51, é possível afirmar que a população de valores da apara Especial apresenta a menor média, seguida pela média da apara Refugo e, por último, pela média de valores da apara Broca. Este resultado comprova que os três tipos e apara são materiais diferentes e que é na apara Broca que se detectam valores de TCA mais elevados.

Análise da metodologia de ensaio

Através do mesmo procedimento listado a cima, ANOVA com um IC=95% (Tabela 14), é possível justificar a implementação da etapa de trituração nas aparas. Na análise estatística da metodologia é possível observar a existência de diferenças significativas entre a análise de provetes, sobra de provetes triturada e a de provetes triturados. É de notar que as duas últimas análises pertencem ao mesmo grupo estatístico, consequência de ambas representarem a análise de cortiça triturada com uma maior área molhada de material.

Tabela 14 - Análise de variância (ANOVA) da metodologia de ensaio.

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	Pr > F
Modelo	2	1126,134	563,067	5,561	0,004
Erro	621	62882,101	101,259		
Total Corrigido	623	64008,235			

Observa-se na Figura 52 que, em média, encontram-se valores de TCA superiores na metodologia da trituração da sobra de provetes, seguida pelos valores na trituração dos provetes e, finalmente, pelos valores nos provetes.

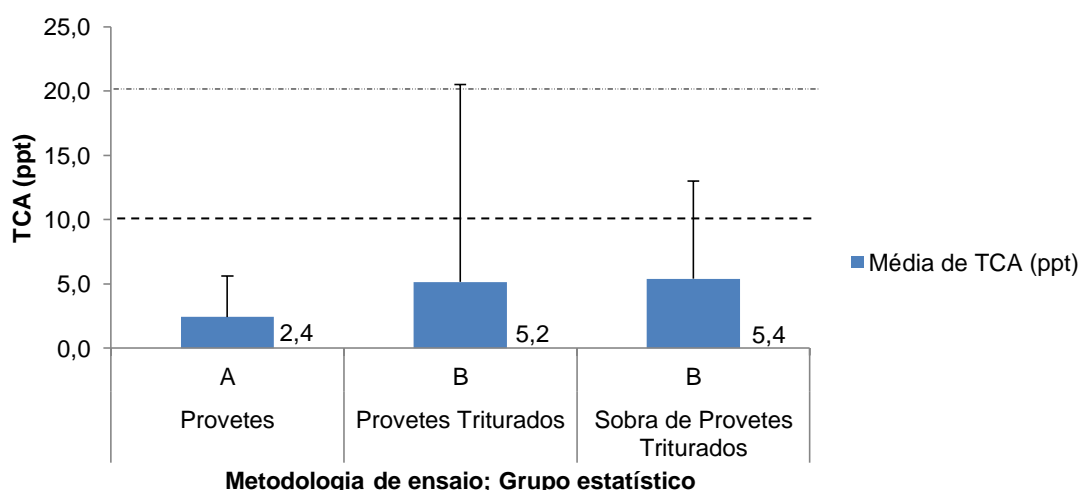


Figura 52 - Análise estatística da metodologia de ensaio; média representada no rótulo de dados; representado o desvio-padrão positivo.

Análise da influência do volume de maceração

Da análise estatística (Tabela 15), dos valores obtidos para os dois volumes de maceração, é possível afirmar que, num IC=95%, apesar de ser no volume de dois litros que se obtém valores de TCA superiores, não se encontram diferenças significativas entre os valores de TCA das macerações nos dois volumes (Figura 53).

Tabela 15 - Análise de variância (ANOVA) do volume de maceração.

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	Pr > F
Modelo	1	164,374	164,374	1,601	0,206
Erro	622	63843,861	102,643		
Total Corrigido	623	64008,235			

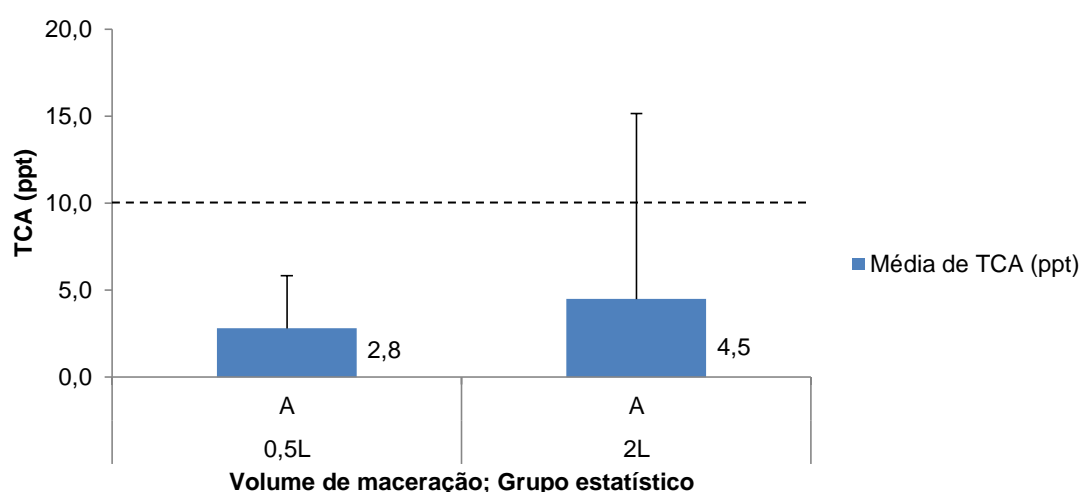


Figura 53 - Análise estatística do volume de maceração; média representada no rótulo de dados; representado o desvio-padrão positivo.

Deste resultado é possível inferir que com a trituração o granulado já estará homogeneizado o suficiente para que seja indiferente a análise por qualquer um dos volumes.

Análise da influência das Terras

Analisando a influência da presença das Terras nas macerações num IC=95%, Tabela 16.

Tabela 16 - Análise de variância (ANOVA) da presença de Terras nas macerações.

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	Pr > F
Modelo	1	43,824	43,824	0,426	0,514
Erro	622	63964,411	102,837		
Total Corrigido	623	64008,235			

Da observação da Figura 54 possível afirmar que é na análise com Terras que se tem uma média de valores superiores, apesar de tal facto não inviabilizar que as populações sejam estatisticamente idênticas, isto é, não existem diferenças significativas entre a presença e a ausência das Terras.

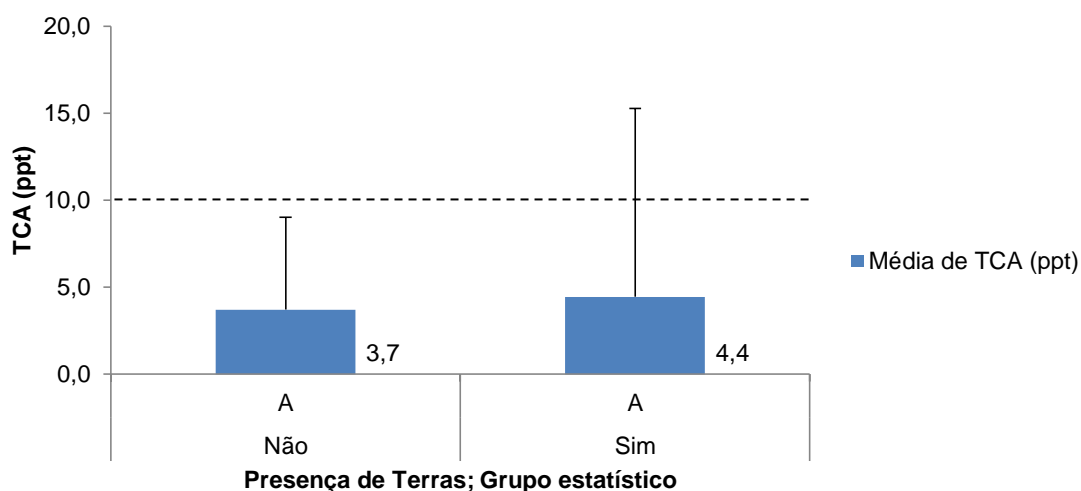


Figura 54 - Análise estatística da presença de Terras; média representada no rótulo de dados; representado o desvio-padrão positivo.

Interacção do volume de maceração com a presença de Terras

Da análise das médias e variâncias (Tabela 17), da interacção dos dois volumes com a presença de Terras, não se encontrou diferenças estatisticamente significativas entre as possíveis combinações.

Tabela 17 - Análise de variância (ANOVA) do volume e presença de Terras nas macerações.

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	Pr > F
Modelo	3	1253,679	417,893	1,795	0,149
Erro	204	47504,746	232,866		
Total Corrigido	207	48758,425			

Interacção da qualidade com a metodologia de ensaio

Analisando, através da ANOVA num IC=95%, a interacção entre a metodologia e a qualidade de apara sobre a qual os ensaios foram aplicados (Tabela 18).

Tabela 18 - Análise de variância (ANOVA) da qualidade e da metodologia de ensaio aplicada nas macerações.

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	Pr > F
Modelo	8	5855,073	731,884	7,740	< 0,0001
Erro	615	58153,162	94,558		
Total Corrigido	623	64008,235			

Na análise da Figura 55 é possível observar que apenas se encontrou diferenças estatisticamente significativas (IC=95%) entre a apara Broca em provetes e a apara Broca triturada, quer em sobra de provetes triturada quer em provetes triturados.

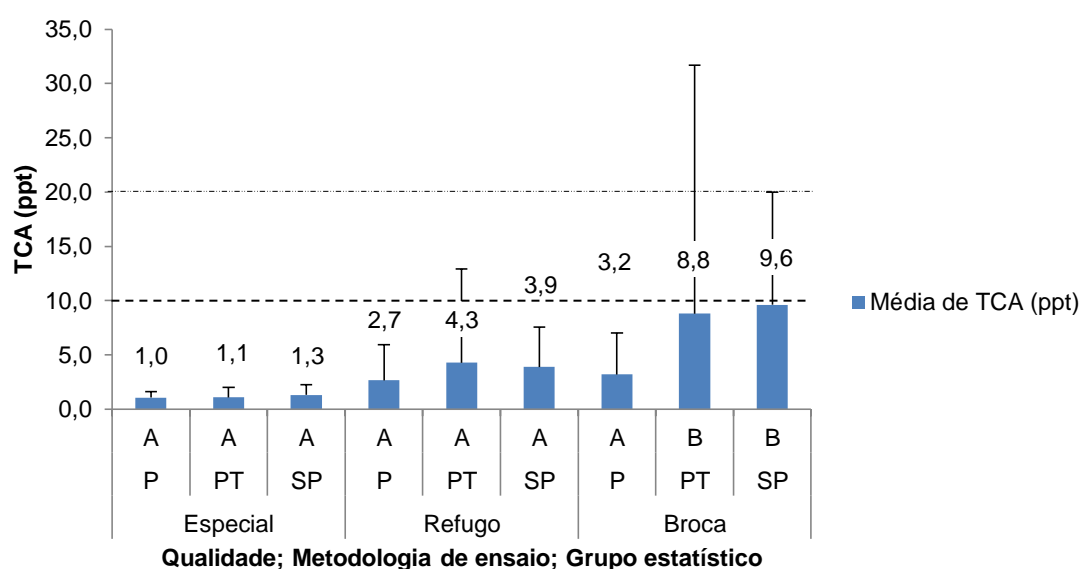


Figura 55 - Análise estatística da interação entre a qualidade e a metodologia de ensaio; média representada no rótulo de dados; representado o desvio-padrão positivo; P – Provetes; PT – Provetes triturados; SP – Sobra de provetes triturada.

Este resultado indica que é na apara Broca que a aplicação da trituração tem um maior efeito, um efeito que não se deve ao acaso e em consequência do qual se obtém valores de TCA superiores em triturado.

Análise da apara em provetes e dos respectivos provetes triturados (correspondência entre os números sequenciais de maceração)

Esta análise estatística teve por objectivo avaliar se os valores de TCA obtidos nos provetes e os obtidos nos respectivos provetes triturados, por tipo de apara, apresentam diferenças estatisticamente significativas.

Esta análise efectuou-se através do teste T e do teste Z, análises de testes de hipóteses bilaterais, de duas amostras emparelhadas. Esta abordagem é uma abordagem mais robusta que a ANOVA visto que considera a relação entre os valores que foram obtidos em provetes com os respectivos obtidos em provetes triturados.

Teste de hipóteses:

H_0 : A diferença entre as médias é igual a 0.

H_a : A diferença entre as médias é diferente de 0.

Se o valor do *p-value* é inferior ao nível de significância, $\alpha=0,05$, rejeita-se a hipótese nula (H_0) e aceita-se a alternativa (H_a).

Apara Refugo:

Para a apara Refugo conclui-se que os valores em provetes e em provetes triturados são significativamente diferentes, com um risco de se rejeitar a hipótese nula sendo esta verdadeira de 2,14% para o teste T e de 1,86% para o teste Z (Tabela 19).

Tabela 19 - Teste T e Z para os valores de TCA em provetes e os obtidos após a sua trituração, Refugo.

	Teste T	Teste Z
Diferença	1,609	1,609
t ou z (Valor observado)	2,353	2,353
 t ou z (Valor critico)	1,994	1,960
Graus de Liberdade	71	
p-value (bilateral)	0,021	0,019
alfa	0,05	0,05
IC=95%] 0,246; 2,973 [] 0,269; 2,950 [

Estes resultados contrariam o que foi constatado pela ANOVA da interacção entre a qualidade e a metodologia, apontando que de facto com a aplicação da trituração e consequente aumento da área molhada à solução hidroalcoolica, na apara Refugo, obter-se-ão valores que são estatisticamente diferentes dos obtidos simplesmente em apara.

Apara Especial:

Em concordância com os resultados obtidos com as análises discretas efectuadas anteriormente, através desta análise é possível observar que para a apara Especial os valores em provetes e os valores em provetes triturados não são significativamente diferentes, com um risco de se rejeitar a hipótese nula sendo esta verdadeira de 72,53% para o teste T e de 72,39% para o teste Z (Tabela 20).

Tabela 20 - Teste T e Z para os valores de TCA em provetes e os obtidos após a sua trituração, Especial.

	Teste T	Teste Z
Diferença	0,041	0,041
t ou z (Valor observado)	0,353	0,353
 t ou z (Valor critico)	2,004	1,960
Graus de Liberdade	55	
p-value (bilateral)	0,725	0,724
alfa	0,05	0,05
IC=95%] -0,194 ; 0,276 [] -0,188 ; 0,271 [

Apara Broca:

Para a apara Broca conclui-se que os valores em provetes e em provetes triturados são significativamente diferentes, com um risco de se rejeitar a hipótese nula sendo esta verdadeira de 3,00% para o teste T e de 2,70% para o teste Z (Tabela 21).

Tabela 21 - Teste T e Z para os valores de TCA em provetes e os obtidos após a sua trituração, Broca.

	Teste T	Teste Z
Diferença	5,613	5,613
t ou z (Valor observado)	2,209	2,209
 t ou z (Valor critico)	1,990	1,960
Graus de Liberdade	79	
p-value (bilateral)	0,030	0,027
alfa	0,05	0,05
IC=95%] 0,555; 10,671 [] 0,633; 10,593 [

O resultado desta análise está em concordância com as análises anteriormente realizadas ao comprovar que os valores após a trituração da apara Broca são efectivamente diferentes dos obtidos simplesmente em apara.

Caracterização do Processo desde a Trituração à Rolha para Espumosos RCT

Este estudo incidiu sobre a ocorrência de valores de TCA fora de especificação ao longo do processo fabril, desde a entrada de apara no armazém à rolha final antes da marcação. Pretendeu-se estudar e caracterizar as várias etapas do processo (*Figura 56*).

O estudo foi realizado em duas fases, a primeira dedicada à amostragem na unidade da trituração e do ROSA Hitec e a segunda dedicada à amostragem na unidade da Aglomerada, etapas de extrusão e lavação.

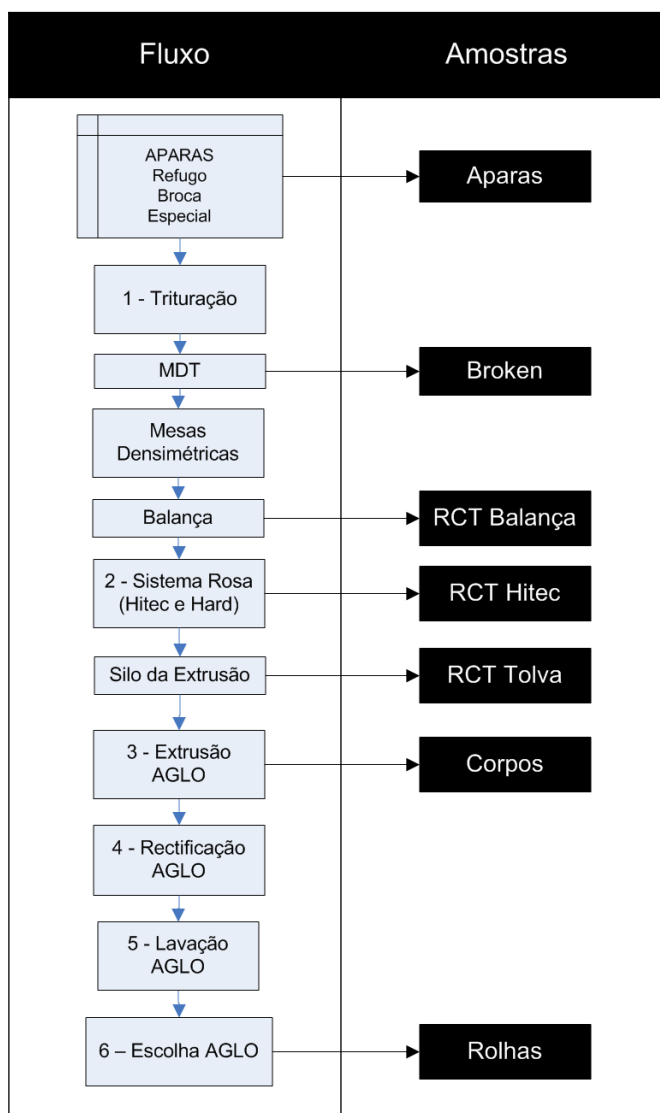


Figura 56 - Fluxograma simplificado do processo analisado no estudo: Caracterização do Processo desde a Trituração à Rolha para Espumosos RCT.

5.1 Material e Métodos

Instrumentos:

Os aparelhos e instrumentos utilizados para a realização deste estudo foram os utilizados para a realização do estudo “Validação da Amostragem de Apara para Determinação do Teor de TCA” com a adição de:

- Frascos de 60 ml para maceração individual.

Reagentes:

Os reagentes utilizados neste estudo foram os mesmos empregues no estudo “Validação da Amostragem de Apara para Determinação do Teor de TCA”.

Amostragem

Neste estudo efectuaram-se recolhas em sete pontos de amostragem. Variando o tipo de amostra consoante o ponto de amostragem.

Seleccionaram-se para pontos de amostragem (Figura 57):

1. O armazém. Recolha de apara no balde do tractor;
2. O “sem fim” do moinho MDT. Recolha de Broken (apara de granulometria grosseira);
3. A saída da balança na saída das mesas densimétricas e entrada do ROSA Hitec. Recolha de granulado RCT;
4. A saída do ROSA Hitec (entrada para unidade da Aglomerada). Recolha de granulado RCT;
5. A saída do silo de RCT da extrusão, na tolva (entrada da extrusão). Recolha de granulado RCT;
6. A saída de extrusão. Recolha de corpos (nos cestos);
7. A saída da lavação. Recolha de rolhas (nos cestos).

Para cada amostra procedeu-se ao registo do número da recolha, a hora, a proveniência (saco/cesto, tipo de recolha e qualidade), o método de maceração; e para os corpos e rolhas o calibre e o número da lavação.

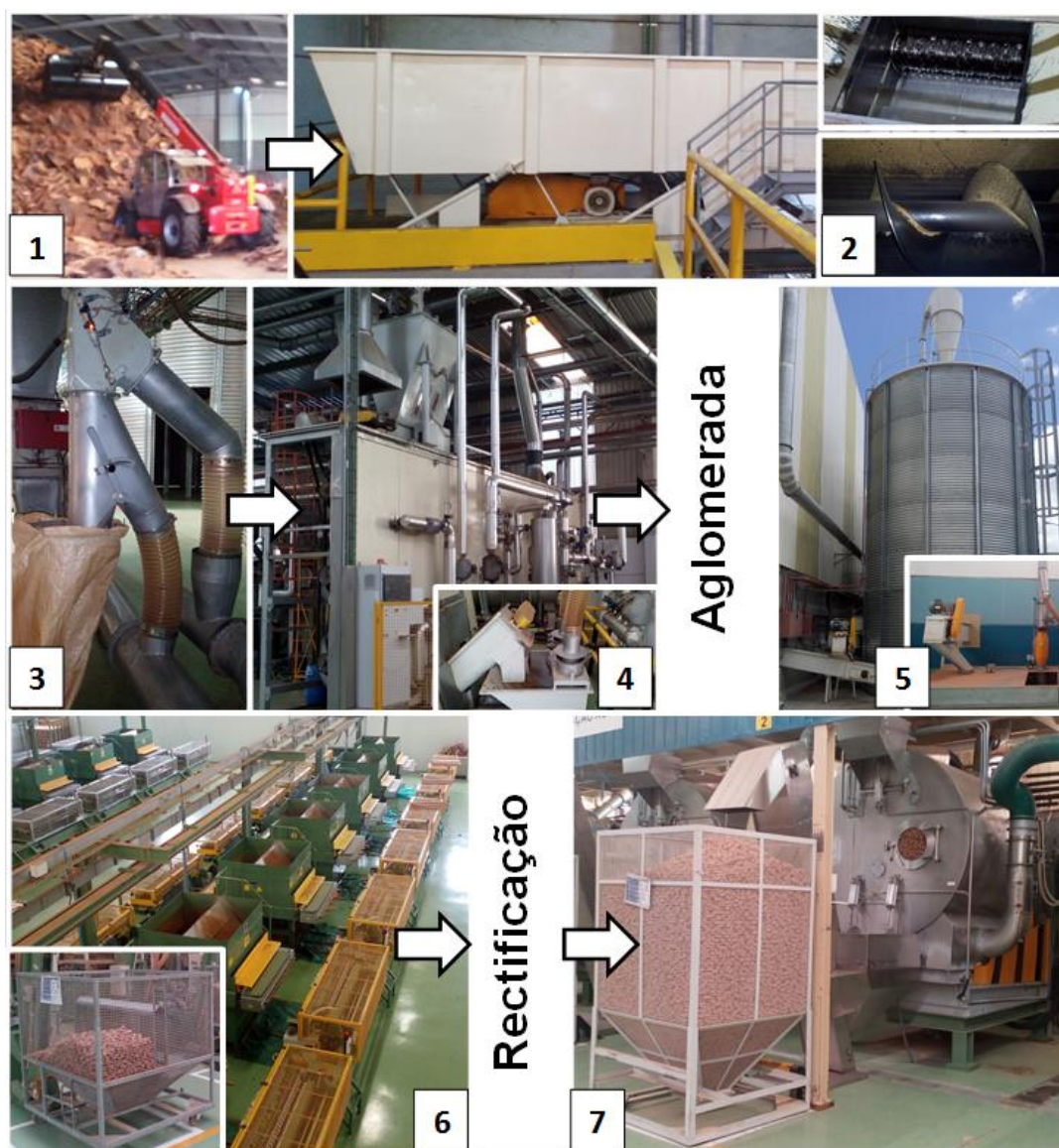


Figura 57 - Pontos de amostragem (numeração correspondente a cada ponto de amostragem).

5.1.1 Amostragem de Aparas

A amostragem de aparas (comtemplada no primeiro ponto de amostragem) resumiu-se à recolha de dois sacos de aparas por tipo de apara a alimentar ao MDT. Efectuou-se um total de nove amostragens, uma por cada conjunto alimentado ao MDT (aproximadamente de vinte e cinco em vinte e cinco minutos).

Um turno de laboração tem uma duração de oito horas, nas quais se alimenta o MDT em duas voltas. Cada volta corresponde a quatro horas de abastecimento repartidas por nove conjuntos de quatro baldes de apara (Figura 58). O número de baldes de cada tipo de apara, em cada um destes conjuntos, varia de conjunto para conjunto com o objectivo de que no final de cada turno

o abastecimento total do MDT respeite uma proporção pré-estabelecida de Refugo;Broca;Especial (no dia do estudo alcançou-se uma de $\approx 70\%;16\%;14\%$).

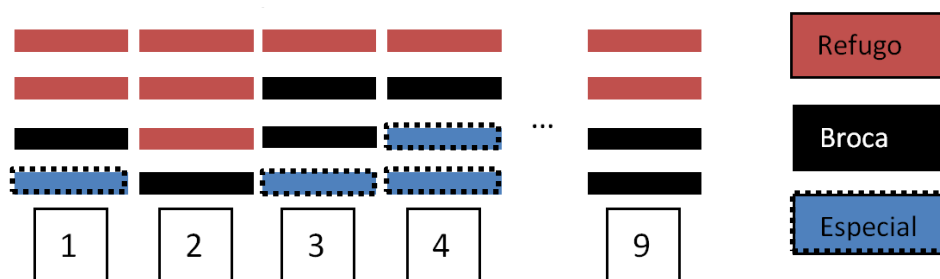


Figura 58 - Alimentação do MDT. Uma volta, nove conjuntos de quatro baldes.

Um abastecimento de quatro baldes pode ser constituído pelos três tipos de apara ou apenas por dois, sendo este o factor que condicionou a amostragem. Por exemplo, para a amostragem referente à Figura 58, ter-se-ia para o conjunto 1, dois sacos de Refugo, dois sacos de Broca e dois sacos de Especial; para o conjunto 2, dois sacos de Refugo e dois sacos de Broca.

5.1.2 Amostragem de Broken

Um abastecimento de quatro baldes ao MDT demora cerca de vinte a trinta minutos a ser reduzido a Broken (vinte para conjuntos de baldes com forte carga de Especial e vinte e cinco a trinta para os com forte carga de Refugo). A amostragem do Broken efectuou-se sensivelmente a meio da trituração de cada conjunto (aproximadamente após quinze minutos), para tal, foi necessário proceder-se à paragem do MDT e à recolha no parafuso sem fim na saída das lâminas do moinho.

Em cada recolha retirou-se dois sacos de Broken, perfazendo-se um total de nove recolhas.

5.1.3 Amostragem de Granulado RCT

Na amostragem de granulado (pontos de amostragem três, quatro e cinco) manteve-se o número de recolhas implementado na amostragem de aparas e de Broken, nove.

A recolha na saída da balança efectuou-se sensivelmente de trinta em trinta minutos e cerca de trinta minutos após o abastecimento do MDT.

A recolha na saída do ROSA Hitec efectuou-se sensivelmente de trinta em trinta minutos e cerca de uma hora após o abastecimento do MDT.

A recolha na saída do silo de RCT da extrusão, na tolva, efectuou-se de quinze em quinze minutos durante duas horas. Esta amostragem foi efectuada após um período de estabilização do granulado no silo com uma duração de, aproximadamente, quarenta e oito horas.

Na amostragem, em cada recolha e saco, houve o cuidado de garantir uma quantidade de granulado suficiente para a realização de três macerações em frascos de 0,5L (aproximadamente $3 \times 45\text{g} = 135\text{g}$).

5.1.4 Amostragem de Corpos

O silo de RCT da extrusão alimenta granulado a três linhas de extrusão, cada uma destas linhas com dois lados (lado A e lado B) constituídos pelas extrusoras, num total de dezasseis extrusoras (oito extrusoras por lado).

As linhas de extrusão de RCT são a linha 2, a linha 3 e a linha 4. Cada lado de uma linha produz um cesto de corpos, com a excepção da linha 3 em que cada lado produz dois cestos com corpos de diferentes calibres.

A amostragem de corpos seguiu os cestos:

- Da linha 2. Obteve-se dois cestos de corpos 46,5x30 mm (altura x diâmetro), o 2A e o 2B;
- Da linha 3. Obteve-se dois cestos de corpos 48,5x33 mm, o 3A e o 3B;
- Finalmente, da linha 4. Obteve-se dois cestos de corpos 48,5x33 mm, o 4A e o 4B.

De forma a garantir que os corpos que se encontram a sair das extrusoras, são constituídos por granulado proveniente do silo da experiência, foi necessário contabilizar o tempo médio que este leva da tolva à misturadora e da misturadora à saída da extrusora. Para tal, com base em inquéritos a colaboradores, foi possível determinar que:

- Linha 2 – mistura de cem quilogramas, com dez descargas por mistura (uma descarga constitui a alimentação de granulado a uma extrusora; uma mistura é constituída por granulado, parafinas e colas);
- Linha 3 e linha 4 – misturas de setenta quilogramas, com seis descargas por mistura;
- Uma mistura é realizada de vinte em vinte minutos;
- Ao fim de cinco a seis misturas é possível atribuir aos corpos a aproximada proveniência do granulado (aproximadamente duas horas).

Sensivelmente duas a três horas após o início da alimentação de granulado à extrusão, decidiu-se proceder à mudança dos cestos das linhas e assim iniciar-se a amostragem dos corpos.

A amostragem de corpos efectuou-se durante uma hora, com uma recolha em cada cesto de quinze em quinze minutos. Objectivou-se um total de seis amostragens, que se efectuaram em cinco recolhas de amostras por cesto. Cada recolha foi constituída por um mínimo de doze corpos, oito mais quatro, com o objectivo de se obter, por cesto, cinco amostras de oito corpos e uma sexta de vinte corpos.

5.1.5 Amostragem de Rolhas

Após a extrusão foi necessário proceder-se à segregação dos cestos de corpos de modo a evitar possíveis misturas, daqui seguiu-se a rectificação dos corpos em rolhas.

Dos seis cestos de corpos analisados produziram-se ainda mais dois com o granulado da experiência, num total de oito cestos de corpos. Como de cada dois cestos de corpos obtém-se um cesto de rolhas lavadas, a amostragem de rolhas efectuou-se sobre quatro cestos de quatro lavações distintas:

- Da linha 2. Dois cestos de rolhas 45x29 mm (altura x diâmetro), o “Rolhas Linha 2 – 17772” e o “Rolhas Linha 2 – 17785” (cesto – lavação);
- Da linha 3. Um cesto de rolhas 47x29,5 mm, o “Rolhas Linha 3 – 17755”;
- Finalmente, da linha 4 e da linha 3. Um cesto de rolhas 47x29,5mm, o “Rolhas Linha 3/4 – 17769”.

A recolha das amostras efectuou-se após a etapa de rectificação, lavação e escolha. Por cada cesto de rolhas efectuou-se seis recolhas, cinco de nove rolhas e uma sexta de vinte rolhas.

5.1.6 Preparação das Amostras

Na preparação das amostras seguiram-se os procedimentos actualmente utilizados no laboratório da Equipar.

Maceração das aparas:

Para cada recolha de apara obteve-se uma amostragem constituída por dois ou três conjuntos de dois sacos, consoante se tem a participação de dois ou três tipos de aparas respectivamente. Por exemplo, para uma “recolha 1” de um abastecimento de apara Refugo e de apara Broca, cada uma com dois baldes, obter-se-iam quatro sacos, 1A e 1B compostos por Refugo; e 1C e 1D compostos por Broca.

Por cada tipo de apara em cada recolha efectuou-se três macerações em frascos de 2,0L. Para tal, foi necessário reduzir o tamanho das aparas de modo a que estas passassem pela boca do frasco e que o preenchessem até ao topo. Posteriormente, adicionou-se a solução etanólica a 12% até se perfazer o volume total do frasco. De seguida, deixou-se a maceração em estufa a 40°C durante cinquenta minutos.

Maceração de Broken:

Para cada recolha de Broken obteve-se dois sacos, que por sua vez originaram três macerações. Seguindo-se o procedimento da maceração de aparas, com a excepção da redução de dimensão.

Maceração de granulado RCT:

Na maceração de granulado realizaram-se três macerações por cada recolha. Colocou-se as amostras em frascos de boca larga de 0,5L, até ao limite do frasco, e adicionou-se a solução etanólica a 12% até perfazer o volume total. De seguida, aplicou-se um pedaço de folha de alumínio entre o topo da maceração e a tampa do frasco e deixou-se a maceração em estufa a 40°C durante cinquenta minutos.

Maceração de corpos:

Na amostragem de corpos recolheram-se, por cesto, cinco recolhas de doze corpos. De cada uma destas, reservaram-se quatro corpos para que no final se obtivesse uma sexta amostra (“sexta amostragem”) de vinte corpos para a realização de macerações individuais.

Das cinco amostras, com oito corpos, realizaram-se cinco macerações em grupo. Uma maceração em grupo foi constituída por oito corpos, para os de calibre 46,5x30mm, e por sete corpos, para os de calibre 48,5x33mm. O procedimento de preparação consistiu em colocar o número indicado de corpos num frasco de boca larga de 0,5L e perfazer o volume restante com a solução etanólica a 12%. De seguida aplicou-se o método expedito de maceração de rolhas, método que consiste em colocar a maceração na estufa a 30°C durante seis horas.

A maceração individual consiste em colocar um corpo num frasco de 60 ml, perfazer o restante volume com a solução etanólica a 12%, cobrir o frasco com uma película de alumínio e tampa de plástico e, finalmente, reservar durante vinte e quatro horas à temperatura ambiente.

Maceração de rolhas:

As amostras de rolhas que perfazem este ensaio amontoaram a um total de seis amostras por cesto. Das cinco amostras constituídas por nove rolhas realizaram-se cinco macerações. Para tal, num frasco de boca larga de 0,5L colocaram-se as nove rolhas e completou-se o volume com a solução etanólica a 12%. Em semelhança com os corpos, aplicou-se o método expedito da maceração de rolhas.

À sexta amostra, constituída pelas vinte rolhas, aplicou-se o método de maceração individual descrito, acima, na maceração de corpos.

5.1.7 Análise Cromatográfica para Quantificação de TCA

Para a quantificação de TCA seguiu-se a metodologia descrita na “Preparação para análise cromatográfica” do estudo “Validação da Amostragem de Apara para Determinação do Teor de TCA”.

5.2 Apresentação e Discussão de Resultados

No decorrer deste estudo foi efectuado um acompanhamento da cortiça ao longo das várias etapas que compõe a sua transformação em rolha para espumosos. Este acompanhamento efectuou-se através de sucessivos pontos de controlo, localizados antes e após as etapas que se consideraram relevantes na preparação do estudo (pontos de amostragem listados na secção de material e métodos). Este acompanhamento teve por objectivo avaliar se os valores de especificação, de teor de TCA (ppt), estariam a ser respeitados ao longo do processo (Tabela 22).

Tabela 22 - Valores de especificação, ou critérios de aceitação, de TCA (ppt = ng/L) estabelecidos desde a recepção da apara até à sua transformação em rolha.

Produto	Valores de Especificação	
	Valor médio	Valor individual
	≤ TCA (ppt)	≤ TCA (ppt)
Apara	-	10,0
Granulado	6,0	10,0
Granulado com ROSA	2,0	3,0
Corpos	3,0	4,0
Rolhas para Espumosos	3,0	4,0

Como se encontra descrito anteriormente neste trabalho, a amostragem repartiu-se em duas fases, uma primeira que acompanha a transformação da cortiça apara em granulado tratado (teor de TCA reduzido) e uma segunda que acompanha a transformação deste granulado tratado e estabilizado em rolhas lavadas.

A amostragem foi planeada de forma a haver uma ligação entre as recolhas nos diferentes pontos de amostragem, possibilitando uma rastreabilidade do material analisado.

Na primeira fase do estudo efectuaram-se um total de nove amostragens por ponto de amostragem (nove recolhas). Cada recolha foi analisada em triplicado.

Na segunda fase, efectuaram-se nove amostragens de granulado a alimentar à extrusão dos corpos, seis amostragens de cada cesto de corpos e seis amostragens de cada cesto de rolhas lavadas e escolhidas. Em semelhança com a primeira fase, cada recolha de granulado foi analisada em triplicado mas as dos corpos e das rolhas não.

Dos resultados obtidos efectuaram-se duas observações, a detecção de valores de TCA fora de especificação, em cada ponto de amostragem, e um tratamento estatístico dos dados de forma a fundamentar as conclusões obtidas.

5.2.1 Detecção de Valores de TCA Fora de Especificação

Alimentação de aparas ao moinho de trituração MDT

No decorrer dos nove abastecimentos ao MDT apenas se detectou duas macerações, do sétimo abastecimento (sétima recolha), com valores superiores à especificação de TCA em apara de dez ppt. Estes valores fora de especificação foram detectados na alimentação de apara Refugo (Figura 59).

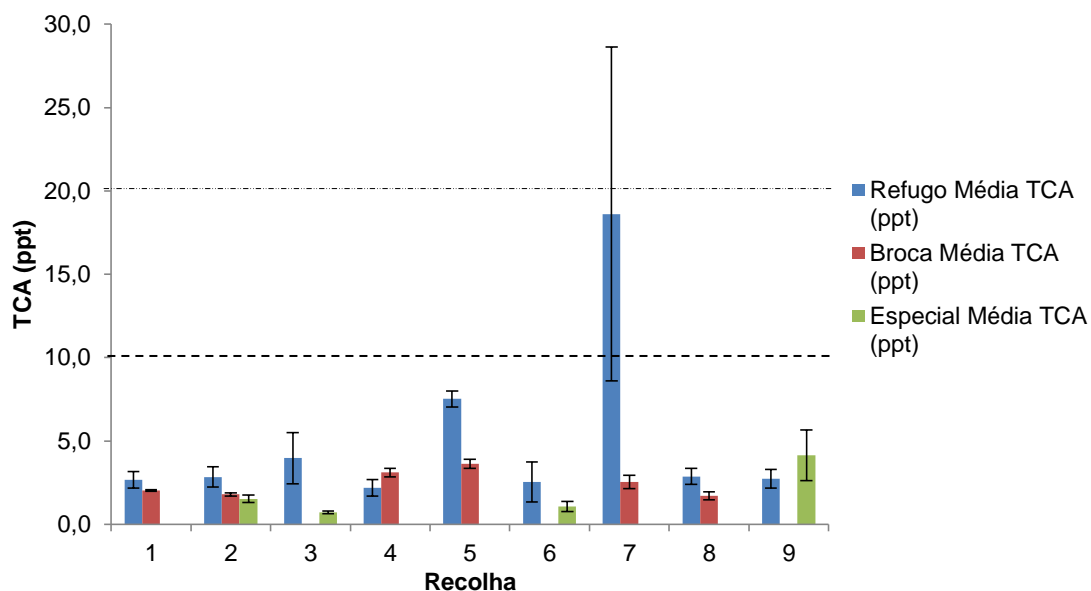


Figura 59 - Valores médios de TCA (ppt) para cada tipo de apara alimentada ao moinho MDT.

Redução granulométrica das aparas em Broken

Actualmente não se encontra estipulado um valor de especificação para o Broken, assumiu-se o valor de dez ppt visto ser o estipulado para a apara (antes) e para o granulado (após).

Os resultados médios de TCA no Broken são preocupantes (Figura 60), visto que das nove recolhas de Broken foram detectadas sete contaminadas, com um total de doze valores fora de especificação:

- Recolha 1 – dois valores;
- Recolha 3 – um valor;
- Recolha 4 – dois valores;
- Recolha 6 – um valor;
- **Recolha 7 – um valor;**
- Recolha 8 – três valores;
- Recolha 9 – dois valores.

Das recolhas em que se detectou a contaminação apenas a sétima havia apresentado contaminação na análise de apara.

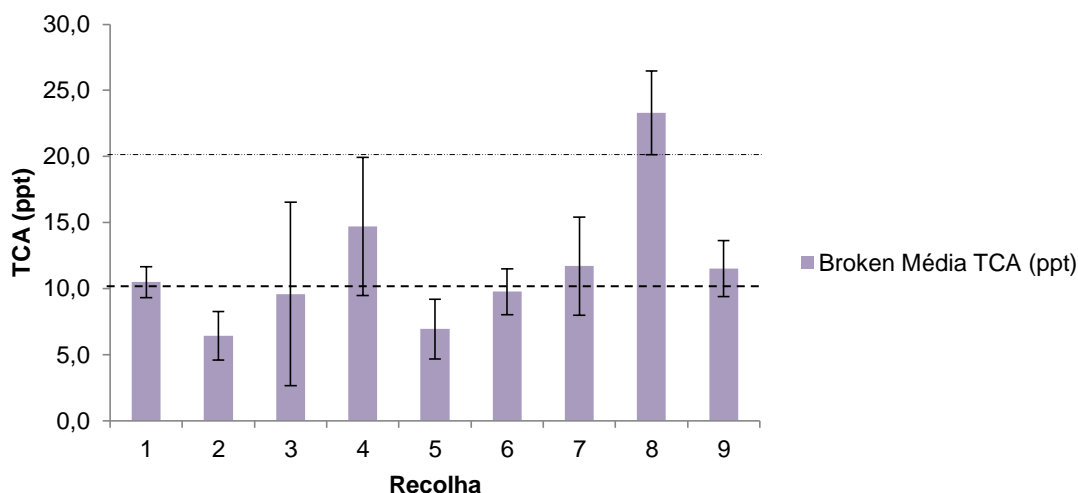


Figura 60 - Valores médios de TCA (ppt) para cada recolha de Broken resultante da trituração de aparas no moinho MDT.

Estes resultados parecem indicar que grande parte dos abastecimentos ao MDT, apresenta valores de TCA superiores após trituração, alguns os quais acima do valor de especificação, podendo originar focos de contaminação no granulado.

Redução granulométrica do Broken em granulado RCT (entrada do ROSA Hitec)

Os valores obtidos para o granulado RCT proveniente das mesas densimétricas seguem uma especificação que, para valores individuais, se situa nos dez ppt. Segundo esta especificação, foram detectadas quatro recolhas não conformes com um valor fora de especificação em cada uma (recolha 2; recolha 3; recolha 7 e recolha 9).

Para a especificação de valor médio de seis ppt é possível observar, na Figura 61, a não conformidade de oito das nove recolhas:

- **Recolha 1;**
- Recolha 2;
- **Recolha 3;**
- Recolha 5;
- **Recolha 7;**
- **Recolha 8;**
- **Recolha 9.**

Destas recolhas, cinco apresentaram valores fora de especificação no Broken e apenas uma em apara.

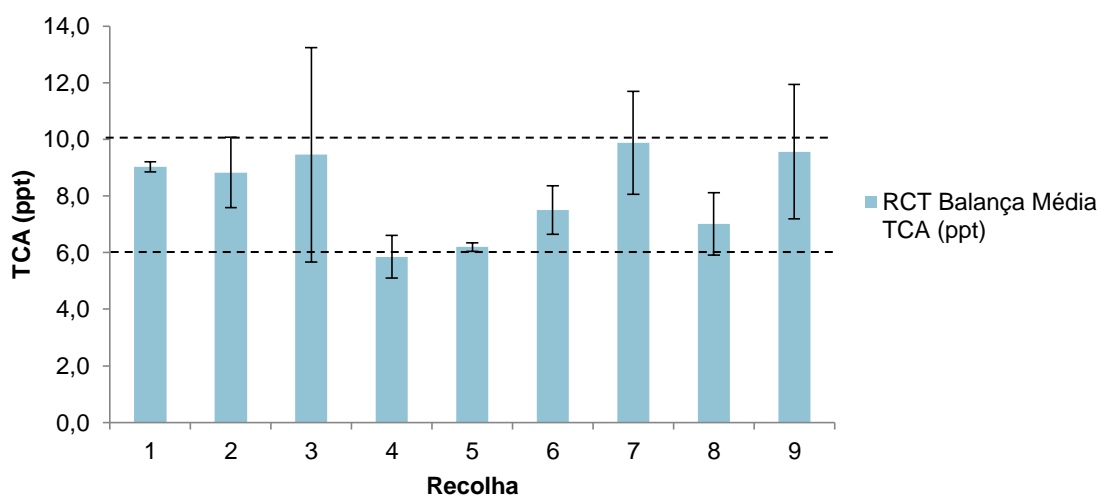


Figura 61 - Valores médios de TCA (ppt) para cada recolha de granulado RCT (RCT Balança) proveniente das mesas densimétricas.

Os resultados mostram que a cortiça consumida que foi caracterizada em apara e cujos resultados de TCA foram positivos, originaram um granulado com focos de contaminações esporádicas.

Tratamento do granulado RCT, com vista à diminuição do teor de TCA (RCT Hitec)

Após a saída do granulado RCT das mesas densimétricas, este é encaminhado para um processo que visa a mitigação do seu teor de TCA (ppt), o ROSA Hitec. Associado a este processo de diminuição de TCA existe também uma diminuição no valor da especificação.

Nota-se que o equipamento em questão ainda não se encontra otimizado e que este valor de especificação será apenas utilizado como referência.

Para a especificação de valores individuais, três ppt, observa-se a não conformidade de todas as recolhas, à excepção da recolha 1. Nestas oito recolhas contaminadas, todas as macerações efectuadas apresentaram valores fora de especificação.

Para a especificação de valor médio de dois ppt é possível observar, na Figura 62, a não conformidade de todas as recolhas.

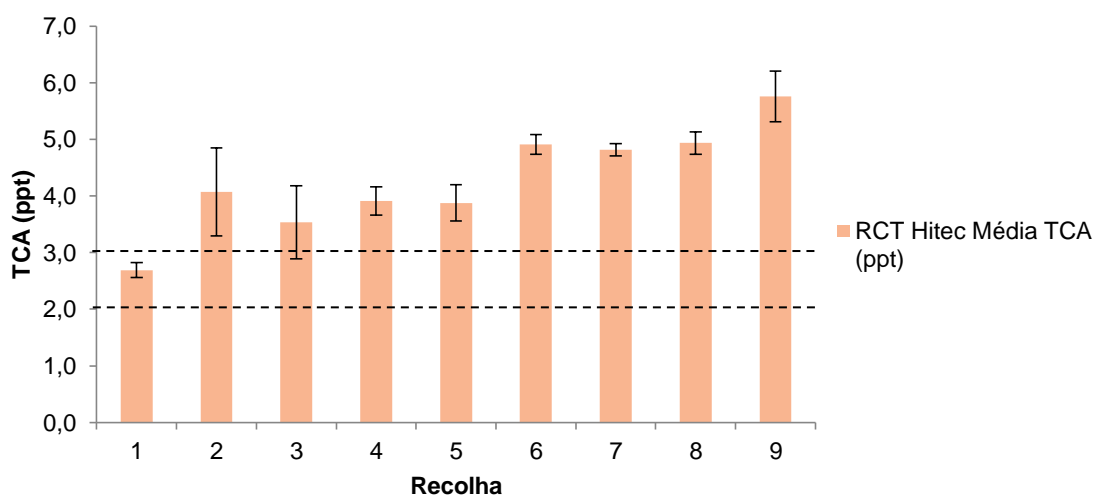


Figura 62 - Valores médios de TCA (ppt) para cada recolha de granulado RCT proveniente do ROSA Hitec (RCT Hitec).

Estes resultados demonstram que efectivamente o equipamento ROSA Hitec não se encontra otimizado para os valores de especificação do “Granulado com ROSA”. Da Figura 61 e da Figura 62 é possível observar que o equipamento reduz em média, aproximadamente, quatro ppt no valor de TCA do granulado.

Perfil de TCA (ppt) desde a alimentação de aparas à saída do tratamento do granulado RCT

Em suma, nesta primeira fase, é possível constatar a ineficácia do controlo de TCA nas aparas. Esta ineficácia é primeiramente evidente aquando da primeira granulação, da apara para o Broken, se produzir um aumento nos valores de TCA para gamas fora de especificação.

Ora, existe uma diminuição nos valores de TCA verificada da análise em Broken para a análise de granulado RCT, após as mesas densimétricas. Esta redução poderá ocorrer em consequência de variadas circunstâncias, desde a remoção do processo de fracções de cortiça contaminada (Terras, granulados com diferentes granulometrias) ao aquecimento que se verifica no secador do Broken, antes das mesas. No entanto, apesar de verificar esta diminuição, se analisarmos os valores médios obtidos é possível constatar que ainda se está a processar granulado fora de especificação.

Por sua vez, este granulado fora de especificação vai ser tratado no ROSA Hitec e no final, apesar de se verificar mais uma redução nos valores médios de TCA, verifica-se também mais uma vez a obtenção de granulado que ainda não cumpre os critérios de aceitação definidos.

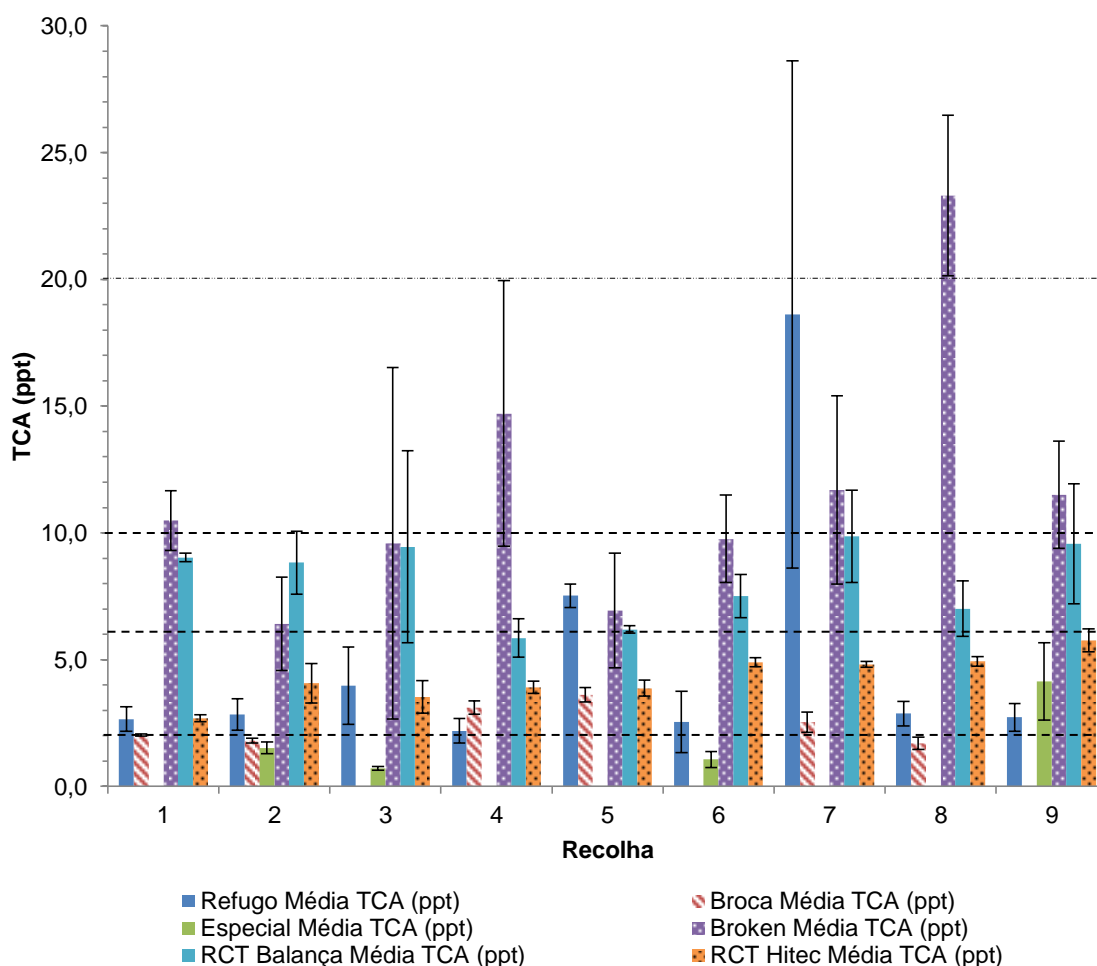


Figura 63 - Valores médios de TCA (ppt), para cada recolha, desde a alimentação de aparas à saída do granulado tratado, ou com ROSA. Perfil de TCA da fase de trituração e ROSA Hitec.

De um modo geral, é possível observar para cada recolha uma tendência, ou perfil, de TCA em forma de sino, com o máximo a verificar-se nas análises de Broken (Figura 63).

Alimentação de granulado RCT às linhas de extrusão da secção Aglomerada

Após o tratamento do granulado RCT no ROSA Hitec, este é encaminhado para o silo de RCT da extrusão da secção Aglomerada. No silo, é necessário que se efectue a estabilização do granulado. Esta estabilização foi realizada num período de aproximadamente quarenta e oito horas.

É de ter em conta que, no silo, o granulado não é depositado, nem consumido, uniformemente, pelo que não se pode atribuir uma correspondência entre as recolhas efectuadas à saída do ROSA Hitec e as recolhas efectuadas à saída do silo, na tolva (RCT Tolva). No entanto, é

possível efectuar uma comparação dos valores de TCA que se obtiveram com a média de todas as recolhas efectuadas à saída do ROSA Hitec. Os resultados (Figura 64) demonstram que o RCT que se encontra a ser consumido na extrusão apresenta valores próximos dos valores obtidos na caracterização do granulado à saída do Hitec, com a excepção dos valores da recolha 4, que em média se encontram dois ppt acima.

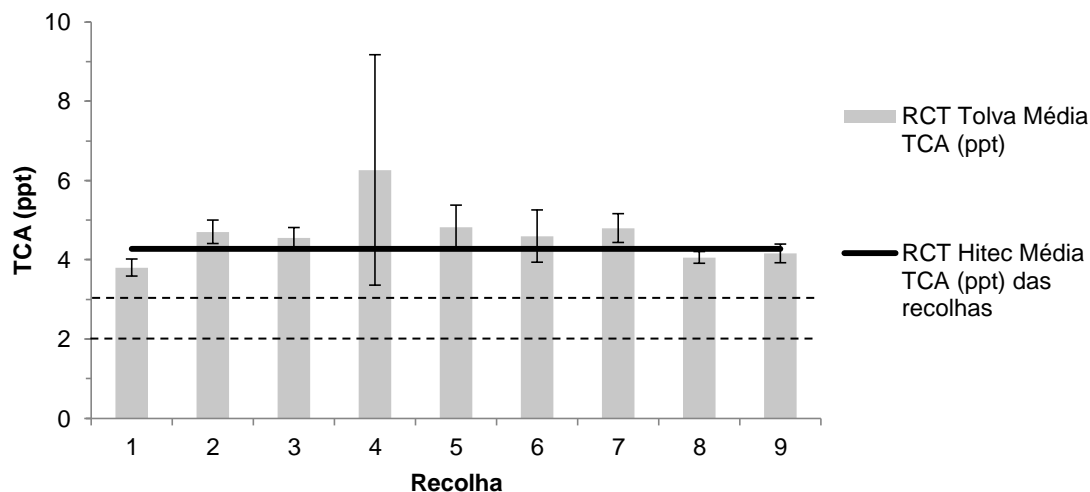


Figura 64 - Valores médios de TCA (ppt) para cada recolha de granulado RCT proveniente do silo da extrusão (RCT Tolva) e a média dos valores de TCA (ppt) das recolhas de granulado RCT à saída do ROSA Hitec

Mais uma vez, para um valor de especificação individual de referência de três ppt, observa-se a detecção da não conformidade de todas as macerações efectuadas. E que, para um valor de especificação de valores médios de dois ppt (referência), observa-se a contaminação de todas as recolhas.

Extrusão dos corpos de granulado RCT estabilizado proveniente do tratamento de mitigação de TCA

Da análise de corpos recolhidos, nos cestos, no final das linhas de extrusão, foi possível caracterizar os corpos à medida que estes se formavam e assim obter uma base para comparação com os resultados que posteriormente se verificaram nas rolhas. Como referido anteriormente, a caracterização efectuou-se cesto a cesto.

Os corpos possuem uma especificação igual à do produto no qual serão transformados, de valor individual quatro ppt. Tendo por base este valor, no estudo realizado com vinte corpos de cada cesto, pelo método de maceração individual, foram detectados apenas dois com valores superiores – na linha 3, cesto 3A (apesar de não se aplicar esta especificação para o estudo individual, um corpo que exceda este valor apresenta grandes probabilidades de transferir aromas prejudiciais para o vinho).

Em relação à maceração em grupo, não se observou a não conformidade de qualquer uma das cinco efectuadas por cesto.

Segundo a especificação de valor médio, de três ppt, e considerando a média dos valores das macerações para cada cesto, não foi detectada qualquer não conformidade.

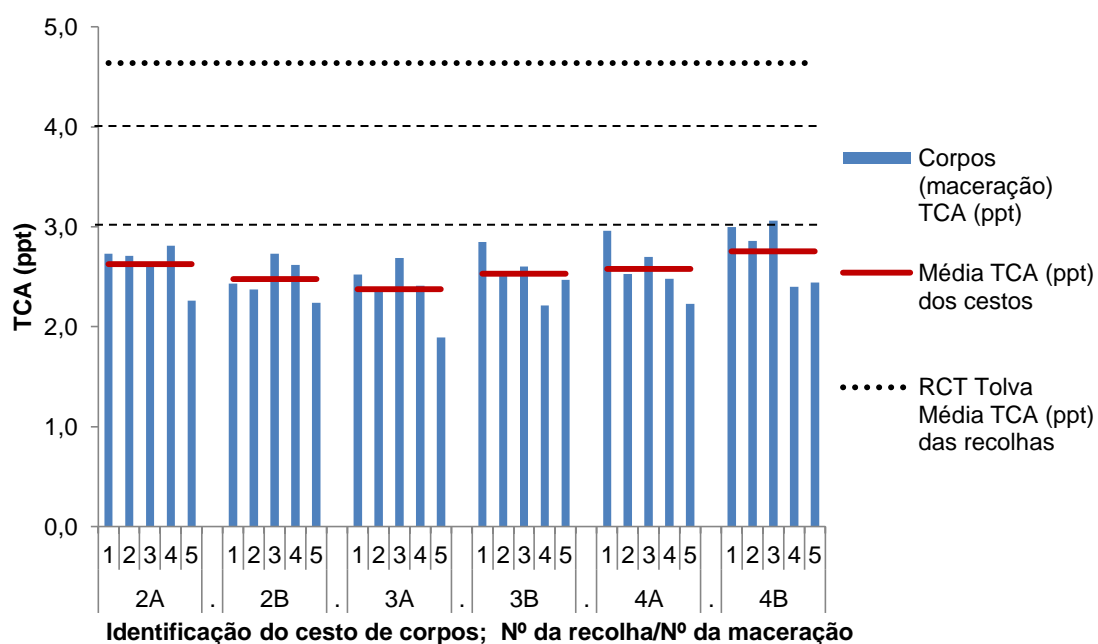


Figura 65 - Valores de TCA (ppt) das macerações (grupo) de corpos efectuadas. Representação da média de TCA (ppt) dos cestos de corpos e das recolhas de granulado RCT estabilizado e tratado (RCT Tolva).

Como se pode observar na Figura 65, se for considerada uma média dos valores de TCA das recolhas efectuadas na tolva, existe uma diminuição nos valores de TCA após a etapa de extrusão. Esta diminuição poderá ser uma consequência do aquecimento verificado no processo de extrusão ou uma consequência da diminuição de área exposta à solução alcoólica, quer devido à aglomeração do granulado nos corpos, quer devido à presença de parafinas e colas na superfície dos mesmos.

Rectificação dos corpos, lavação e escolha das rolhas

Após a extrusão dos corpos, os cestos da experiência foram segregados do resto da produção e seguiram para a etapa de rectificação. Na rectificação os corpos adquirem as dimensões das rolhas pretendidas (diâmetro, comprimento e acabamentos).

À rectificação segue-se a etapa de lavação das rolhas (lavação Natural).

Após a lavagem, os cestos de rolhas seguem para a etapa da escolha onde são eliminadas as rolhas com defeitos.

Da análise das rolhas de cada cesto após a escolha (Figura 66), segundo a especificação de valor individual de quatro ppt, detectou-se apenas uma maceração não conforme, uma maceração do cesto de rolhas proveniente das linhas de extrusão 3 e 4 (3/4) com a lavagem 17769.

Para a especificação de valor médio com três ppt, observa-se a não conformidade do cesto “Linha 3/4 – 17769” (3,86 ppt).

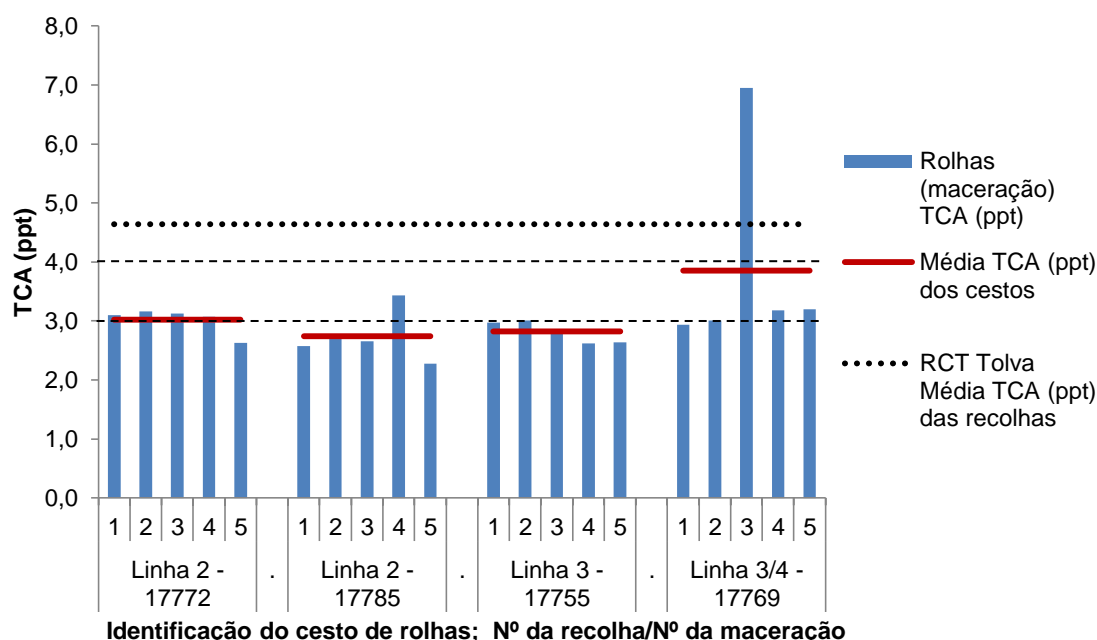


Figura 66 - Valores de TCA (ppt) das macerações (grupo) de rolhas após rectificação, lavagem e escolha.
Representação da média de TCA (ppt) dos cestos de rolhas.

Em semelhança com a análise de corpos, do estudo realizado com vinte rolhas de cada cesto, pelo método de maceração individual, detectou-se apenas uma cujo valor de 4,33 ppt representa uma grande probabilidade de haver problemas no vinho. Esta detecção efectuou-se no cesto “Rolhas Linha 3 – 17755”.

Perfil de TCA (ppt) desde a entrada de granulado RCT na extrusão à saída de rolhas da escolha

Em suma, nesta segunda fase, observa-se uma diminuição na gama de valores de TCA aquando da extrusão do RCT da tolva em corpos (Figura 65). Observa-se ainda um aumento das médias dos valores de TCA (ppt) das macerações aquando da passagem de corpos a rolhas, tanto para macerações em grupo como para as do estudo individual (Figura 67; Figura 68 e Figura 69). Aumento que ocorrerá em consequência do corte verificado na rectificação que por sua vez possibilita a exposição, na maceração, da porção interna dos grãos de granulado. Esta região não tratada pelo ROSA apresenta valores de TCA superiores.

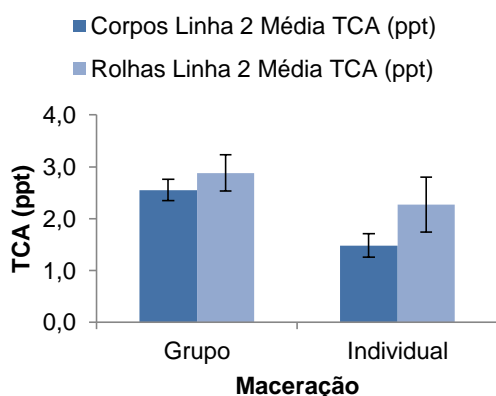


Figura 67 - Valores médios de TCA (ppt) para as macerações de corpos e rolhas provenientes da Linha 2 da extrusão.

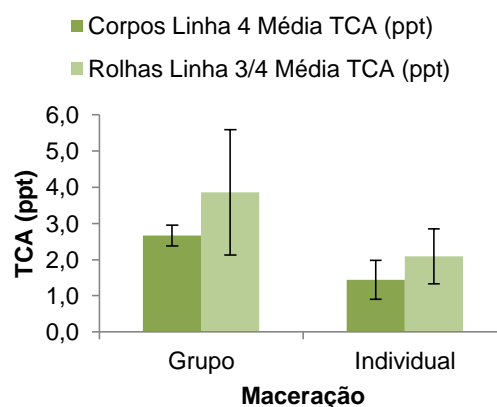


Figura 69 - Valores médios de TCA (ppt) para as macerações de corpos e rolhas provenientes da Linha 3 e da Linha 4 da extrusão

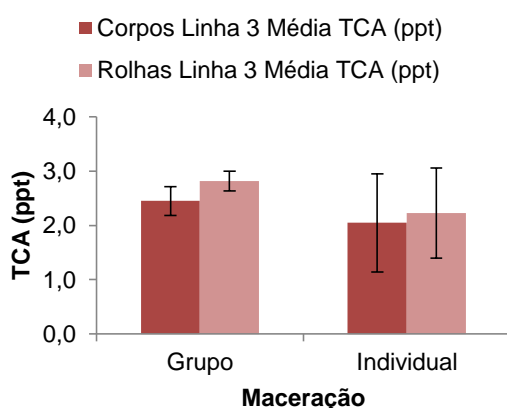


Figura 68 - Valores médios de TCA (ppt) para as macerações de corpos e rolhas provenientes da Linha 3 da extrusão.

5.2.2 Tratamento Estatístico

O tratamento estatístico dos dados efectuou-se através da análise de variância (ANOVA) com o objectivo de comparar os valores de TCA (ppt) das diferentes recolhas efectuadas. Visou-se averiguar a existência de significância estatística na diferença entre as variáveis (etapas) Apara, Broken, RCT Balança, RCT Hitec, RCT Tolva, Corpos e Rolhas. Recorreu-se à análise de Fisher com um intervalo de confiança de 95%.

A análise estatística efectuou-se usando uma aplicação informática em Microsoft Office Excel, o XLSTAT – Statistical Software.

Através da tabela ANOVA (Tabela 23) é possível a determinação do valor do teste de F e a partir deste a validação da aplicabilidade do modelo, com um valor muito menor que o nível de significância.

Tabela 23 – Análise de variância (ANOVA) para as diferentes etapas do estudo: Caracterização do Processo desde a Trituração à Rolha para Espumosos RCT.

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	Pr > F
Modelo	6	515,333	85,889	13,821	< 0,0001
Erro	48	298,285	6,214		
Total Corrigido	54	813,618			

Efectuando a comparação entre cada uma das etapas (Tabela 24, Figura 70), é possível concluir que apenas existem diferenças significativas entre os valores de TCA verificados em apara e os valores em Broken; os valores em Broken e os valores em granulado RCT após as mesas densimétricas e, finalmente, os valores em granulado RCT antes e após o tratamento no ROSA Hitec.

Tabela 24 - Análise das diferenças entre as categorias (etapas), segundo o método de Fisher, com um intervalo de confiança de 95%.

Contraste	Diferença	Diferença Padrão	Valor Crítico	Pr > Dif	Significante
Apara balde vs Broken	-7,933	-6,750	2,011	< 0,0001	Sim
Broken vs RCT Balança	-3,459	-2,943	2,011	0,005	Sim
RCT Balança vs RCT Hitec	-3,869	-3,292	2,011	0,002	Sim
RCT Hitec vs RCT Tolva	-0,361	-0,308	2,011	0,760	Não
RCT Tolva vs Corpos	-2,081	-1,497	2,011	0,141	Não
Corpos vs Rolhas	-0,552	-0,350	2,011	0,728	Não
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

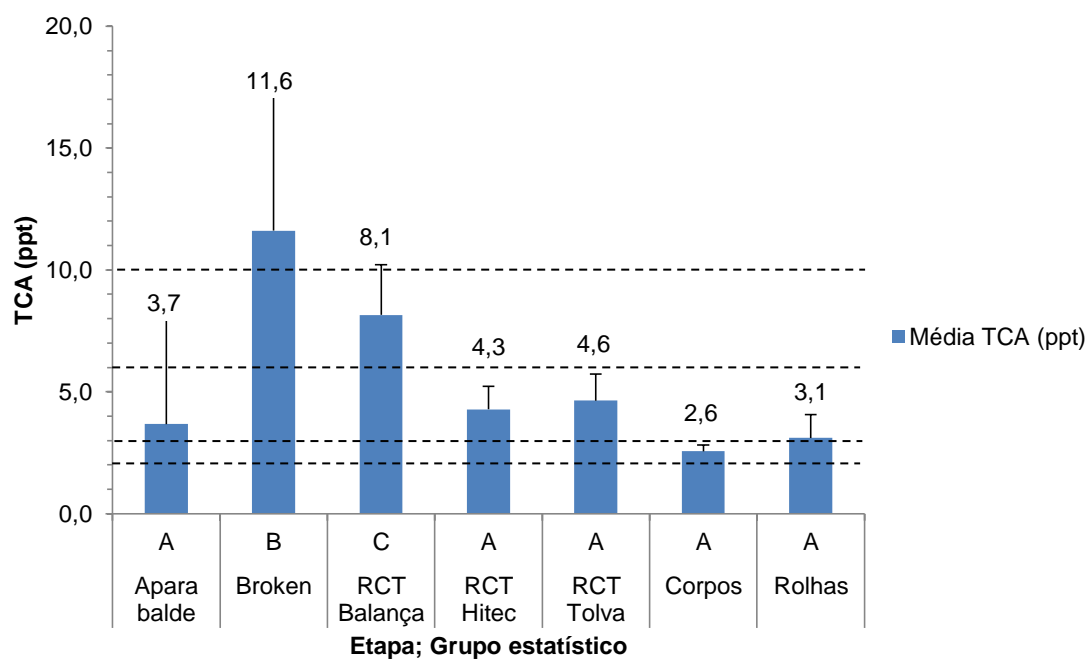


Figura 70 - Análise estatística das diferentes etapas do processo; média representada no rótulo de dados; representado o desvio-padrão positivo.

Conclusões

Actualmente, a indústria corticeira é cada vez mais confrontada com a necessidade de excelência dos seus produtos. É desta necessidade que nasce o combate aos vários problemas que atribuem à cortiça e aos seus produtos uma má imagem. Um deles, a contaminação das rolhas por 2,4,6-tricloroanisol, é responsável pela deterioração dos vinhos e consequente perda de mercado da indústria rolheira perante outros concorrentes. Como foi exposto, o problema é, em múltiplas ocasiões, erroneamente associado exclusivamente à rolha de cortiça, facto que não invalida a sua existência nem a sua gravidade.

É na crescente preocupação perante este problema que se insere o controlo de TCA ao longo do processo produtivo das rolhas, sendo no início que a sua importância é mais relevante. Uma das melhores abordagens, na mitigação do problema, passa então pela prevenção em detrimento do tratamento.

Este estudo visou proporcionar uma melhoria no controlo de TCA à entrada da cortiça na unidade industrial, aumentando-se a eficácia da caracterização das aparas de trituração. Elaborou-se uma série de experiências com o objectivo de testar a hipótese de que com a trituração da amostra de cortiça previamente à análise, em detrimento da análise em apara, se iria verificar um aumento no número de detecções de valores fora de especificação nas guias, ou remessas, de cortiça. Na base desta afirmação averiguou-se o efeito de quatro variáveis que se julgaram pertinentes, a área de exposição, a representatividade da amostragem, o volume da análise e a presença das partes mais sujas da cortiça, as Terras.

Efectuaram-se dois estudos, o estudo “Validação da Amostragem de Apara para Determinação do Teor de TCA”, em que se colocou à prova a hipótese motivadora do trabalho, através de uma bateria de ensaios sobre os três tipos de apara de cortiça de trituração mais consumidas no processo fabril, a apara Refugo, a apara Broca e a apara Especial. Num total de vinte e seis guias de cortiça que se introduziram no processo produtivo.

E um segundo, o estudo “Caracterização do Processo desde a Trituração à Rolha para Espumosos RCT” em que se caracterizou o processo na entrada da cortiça no armazém da trituração e se acompanhou, através de vários pontos de controlo, o processo produtivo até à rolha para espumosos. Este com a intenção de averiguar a importância da melhoria no controlo inicial da cortiça. Um dos grandes entraves encontrados e predominantes no controlo inicial das aparas é a heterogeneidade em termos de localização e variabilidade dos valores de TCA, dentro de uma mesma prancha de cortiça.

6.1 Validação da Amostragem de Apra para Determinação do Teor de TCA

Em relação ao estudo da “Validação da Amostragem de Apra para Determinação do Teor de TCA”, efectuaram-se quatro observações, a ocorrência de valores fora de especificação antes e após a trituração da cortiça (detecção de contaminações); a variação dos valores de TCA detectados antes e após a trituração; a correlação entre os valores antes e após a trituração e por fim, um tratamento estatístico para averiguar a significância entre os diferentes ensaios aplicados.

Deste estudo, destaca-se, para a apra Refugo:

- Um maior número de detecções de valores fora de especificação em triturado em relação aos provetes. Com um maior número de detecções nos provetes triturados que na sobra de provetes triturada. Comprovando-se estatisticamente, pelo teste T e o teste Z, a diferença entre os valores obtidos antes e após a trituração nesta apra;
- Não existindo diferenças significativas entre a presença e a ausência de Terras, será mais vantajoso, em termos industriais, a utilização da metodologia com Terras por acarretar menos uma etapa, a peneiração;
- Com a presença de Terras e sem diferenças significativas entre os dois volumes utilizados, conclui-se que com a trituração o granulado já estará homogeneizado o suficiente para que seja indiferente a análise por qualquer um dos volumes.

Para a apra Broca:

- Um maior número de detecções de valores fora de especificação em triturado. E um maior número de detecções na sobra de provetes triturada que nos provetes triturados. Comprovando-se estatisticamente (pela ANOVA, teste T e teste Z) a diferença entre os valores obtidos antes e após a trituração nesta apra;
- Analogamente ao Refugo, pelas mesmas razões, será mais vantajoso a utilização da metodologia com Terras;

- Não existindo diferenças significativas entre os dois volumes utilizados, conclui-se que com a trituração o granulado já estará homogeneizado o suficiente para que seja indiferente a análise por qualquer um dos volumes.

Para a apara Especial:

- Nenhuma detecção de valores fora de especificação com a trituração. Um aumento mínimo, não significativo, nos valores de TCA.

Em suma, é possível concluir que é no ensaio de sobra de apara triturada que se obtêm os melhores resultados (mais representatividade, mais detecções). Que é na apara Broca que o problema de contaminação por TCA é mais evidente, e que é nesta que o controlo actualmente implementado é mais deficiente. Na apara Refugo, o problema é menos visível mas não inexistente, e o controlo de certo modo imperfeito. Na apara Especial, a aplicação do controlo actual revelou-se suficiente para a caracterização do teor de TCA.

Conclui-se ainda que, se o objectivo da UI-Equipar for a obtenção do conhecimento real dos possíveis valores que a apara é capaz de manifestar no granulado, com a trituração obter-se-á um controlo mais seguro e que é mais representativo da guia a consumir.

6.2 Caracterização do Processo desde a Trituração à Rolha para Espumosos RCT

Em relação ao estudo da “Caracterização do Processo desde a Trituração à Rolha para Espumosos RCT”, efectuaram-se duas observações, a ocorrência de contaminações nas diferentes etapas do processo e um tratamento estatístico para corroborar a sua significância.

Deste estudo destaca-se:

- A detecção de apenas uma alimentação contaminada (a sétima, na apara Refugo);
- Um aumento, estatisticamente significativo, tanto nos valores como no número, de contaminações logo após a primeira redução granulométrica (em Broken; recolhas 1, 4, 7, 8 e 9);
- Uma diminuição, estatisticamente significativa, nos valores de TCA no granulado não tratado, perante o Broken, para valores que nas médias das recolhas se encontraram fora de especificação (apenas uma recolha conforme);
- Uma diminuição, estatisticamente significativa, de aproximadamente quatro ppt nos valores médios de TCA de granulado tratado em todas as recolhas. Valores que, mais uma vez, se encontraram aquém dos valores de especificação (não conformidade);

- Um pequeno aumento, não significativo, de aproximadamente 0,36 ppt nos valores médios de TCA das recolhas de granulado tratado e estabilizado, mantendo-se a não conformidade;
- Uma diminuição, não significativa, de aproximadamente dois ppt nos valores médios de TCA nos corpos, Com um aumento no valor de especificação a partir do qual se obteve a conformidade;
- Um aumento, não significativo, de aproximadamente de 0,5 ppt nos valores médios de TCA nas rolhas. Em que apenas se detectou a não conformidade de um dos quatro cestos analisados.

Em suma, dado que a apara Refugo detém uma grande importância no abastecimento (aproximadamente 70%), ou alimentação, do processo. Conclui-se que o controlo inicial do processo não permitiu:

- Que todo o granulado RCT estivesse dentro de especificação, facto que impossibilitaria a sua venda, caso este tivesse como objectivo a expedição;
- Que todos os cestos de rolhas para espumosos estivessem dentro dos valores de especificação, observando-se uma consequente perda económica.

Mais, considerando que o processo produtivo destas rolhas por vezes utiliza um granulado RCT que não é tratado pelo sistema ROSA, e que antes deste os valores de granulado apresentavam, em média, quatro ppt acima dos alcançados, é com convicção que se conclui que se tivesse sido este o caso do estudo realizado, verificar-se-ia a não conformidade de uma maior percentagem do produto final.

6.3 Apreciação Final

Após a ponderação de todos os factos, foi possível concluir que seria do interesse da UI-Equipar, aumentar a eficácia de caracterização das aparas de cortiça através de um melhor controlo de TCA nas aparas Refugo e Broca com recurso à trituração das amostras.

A melhoria passaria pela implementação de um controlo no qual a apara Broca teria a maior urgência, visto que foi a que apresentou mais valores fora de especificação.

- Com uma amostragem de um saco de 11L, efectuada o mais aleatoriamente possível pela guia;
- Com a realização de três macerações por amostra da guia de cortiça, em apara triturada num volume de 0,5L;
- Seria ainda de interesse que a guia de Broca aguardasse o resultado de TCA do laboratório para se proceder à descarga e alocação da apara em armazém.

Seguindo-se a apara Refugo, com um menor número de detecções, mas que é predominante na alimentação do processo.

- Com a realização de, igualmente, uma amostragem de um saco de 11L, efectuada o mais aleatoriamente possível pela guia;
- Com três macerações por amostra da guia de cortiça, em apara triturada num volume de 0,5L.

Para a apara Especial, recomenda-se que se continue a efectuar o procedimento de maceração normal, visto que esta qualidade de apara não apresentou quaisquer diferenças após a implementação da trituração.

Em anexo encontra-se o fluxograma do procedimento recomendado (Anexo II).

Um resultado que acrescentaria valor à aplicação deste método seria a definição de um novo valor de especificação de TCA em aparas. Tal resultado não foi determinado mas caso fosse o caso de modificar este valor, seria com um aumento e não com uma diminuição, por exemplo de dez ppt para doze ppt com o auxílio de um aumento da amostragem em prática.

Sugestões de Trabalho Futuro

Como possível trabalho a realizar, com base na presente tese de mestrado, enuncia-se alguns estudos.

- **Estudo da apara Broca em armazém**

Este estudo teria como objectivo o aprofundamento do conhecimento sobre o desenvolvimento/detecção de contaminação por TCA na apara Broca, considerando o impacto das terras, da sua origem e, conseqüentemente, do tempo decorrido entre o início de elaboração da guia e a sua expedição para a unidade de trituração.

Hipótese: A cortiça apresenta duas regiões consideradas sujas, a barriga e a costa (terras), ambas como um elevado potencial para o desenvolvimento de microorganismos, alguns responsáveis pelo aparecimento/desenvolvimento de TCA.

Como se verificou nesta dissertação, a apara Especial não apresenta contaminações, e que em semelhança com a apara Broca apresenta mais uma etapa de transformação que a apara Refugo. Esta ausência de contaminações poderá estar relacionada com uma armazenagem da apara que já se encontra livre das suas partes sujas? Será esta a diferença que leva a que a apara Broca apresente um tão elevado número de contaminações? Qual seria o impacto da remoção de terras da apara Broca logo após a brocagem da rolha natural?

A abordagem passaria, primeiramente, pelo estudo de valores de triturações de apara Broca das diferentes unidades de trituração do grupo Amorim, avaliando-se a incidência de contaminações. Pelo estudo de acompanhamento de armazenagem de apara Broca com e sem terras, avaliando-se a influência das terras. E finalmente, pelo estudo dos tempos médios de armazenagem de elaboração de uma guia de apara;

- **Estudo da influência do secador do Broken**

Este estudo teria como objectivo o estudo do efeito da secagem do Broken, no secador, após a trituração no MDT e antes da trituração nos moinhos antecedentes às

mesas densimétricas. Este estudo advém da existência de uma diminuição de TCA verificada entre o Broken e o granulado RCT, após as mesas densimétricas, no estudo “Caracterização do Processo desde a Trituração à Rolha para Espumosos RCT”;

- **Estudo da influência da rectificação nos valores de TCA entre os corpos e as rolhas**

Este estudo advém da existência de um aumento de TCA verificado entre a análise de corpos e a análise de rolhas. Nesta dissertação foi atribuída a causa deste aumento ao corte dos grânulos de granulado que assim conferiam à rolha uma superfície onde o tratamento ROSA não teria sido tão eficaz. O objectivo deste estudo seria a validação desta hipótese e assim a caracterização da contribuição da rectificação no perfil de TCA do processo produtivo.

Bibliografia

Amon et al., *Compounds responsible for cork taint in wine*. Australian and New Zealand Wine Industry Journal, 4, 62-69, **1989**.

Amorim, A.R., Grupo Amorim – Mensagem do Presidente. <http://www.amorim.com/corticeira-amorim/mensagem-do-presidente/> (acedido a 20 de Março de 2013).

Amorim, <http://www.amorim.com/corticeira-amorim/grupo-amorim/apresentacao/> (acedido a 20 de Março de 2013).

Amorim, Manual da Organização, UI-Equipar, Amorim, **2013**.

Amorim Cork America, *Amorim Media Kit*, Abril de **2007**.

APCOR, *Cortiça Cork 2013*, **2013**.

Aung et al., *Investigations into the origin of chloroanisoles causing musty off-flavour of raisins*. Journal Agricultural Food Chemistry, 44, 3294-3296, **1996**.

Bowyer, M. e McCluskey, A, *Selective detection of trichloroanisole and other flavour contaminants in wines using molecularly imprinted polymer technology*, Projecto n. UN 98/1, GRAPE AND WINE RESEARCH & DEVELOPMENT CORPORATION, Universidade de Newcastle, **2002**.

Burttschell et al., *Chlorine derivatives of phenol causing taste and odor*. Journal of the American Water Works Association 51, 205–214, **1959**.

Buser et al, *Identification of 2,4,6-chloroanisole as a potent compound causing cork-taint in wine*. Journal Agricultural Food Chemistry, 30, 359-362, **1982**.

Capone et al, *Absorption of chloroanisoles from wine by corks and by other materials*. Australian Journal of Grape and Wine Research, 5, 91-98, **1999**.

Capone et al, *Permeation of 2,4,6-trichloroanisole through cork closures in wine bottles*. Australian Journal of Grape and Wine Research, 8, 196-199, **2002**.

Carvalho, A., *Considerações sobre silvotecnologia em subericultura*. In "Identificação de prioridades e recursos de I&D sobre cortiça". Workshop organizado pela FLAD, Lisboa: 81-104, **1989**.

Casey, J., *Closures for wine bottles: issues and challenges*. Corks and Closures, 20 Outubro 1994 em Adelaide, Australia. (Winetitles: Adelaide SA) pp. 3–8, **1995**.

Chatonnet et al., *Identification and responsibility of 2,4,6-tribromoanisole in musty, corked odors in wine*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52, 1255-1262, **2004**.

CIPR, *Código Internacional das Práticas Rolheiras*, versão 6.03, 2011.

Conrad et al., *The treatment of cork with a phenol oxidizing enzyme*. Patent No. WO9958309, **1999**.

Coque et al., *Wine Contamination by haloanisoles: Towards the development of biotechnological strategies to remove chloroanisoles from cork stoppers*, INBIOTEC, **2006**.

Da Costa Cabral, G., Pereira, C., *Process for eliminating/reducing compounds with a musty taste/odour in materials that are to come into contact with foodstuffs and in foods or drinks*. Chip Ct De Higienizacao Por Io, Aplicação para Patente Europeia No. WO2005014249A2, **2005**.

Fortes M., Rosa, M., & Pereira, H., *A Cortiça*, IST Press, Portugal, **2004**.

Frey, *Tracking TCA and TCP in cork from the tree to the bottle*. International Conference on Off-flavours in Wine and Other Beverages: Origin, Detection & Control. Tarragona, Espanha, Novembro 23-25, **2005**.

Frijti e Bemelman, *Flavour sensitivity for chloroanisoles in coagulated egg yolk*. Journal of Food Science, 42, 1122-1123, **1977**.

Gil, L., *Capítulo 13: Ciência e Engenharia de Materiais de Construção*, IST Press, **2012**.

Hall et al., *An assessment of the effect of the ROSA treatment on the level of TCA in naturally-contaminated cork granules*, The Australian & New Zealand Grape Grower & Winemaker, 57-59, **2004**.

Hervé et al. *Chemical analysis of TCA as a quality control tool for natural cork*. ETS Laboratories, **2004**.

Hervé, E., Burns, G., *Haloanisoles: Prevention from grape to bottle*, ETS Laboratories, Napa Valley Vintners, **2014**.

Hervé, E., *Releasable TCA as a quality control tool for natural corks: are bulk soaks useful?* International Conference on Off-flavours in Wine and Other Beverages: Origin, Detection & Control. Tarragona, Espanha, Novembro 23-25, **2005**

Jäger et al., *Cork-borne bacteria and yeasts as potential producers of off-flavours in wine*. Australian Journal of Grape and Wine Research, 2, 35-41, **1996**.

Jäger, J., *Microwave treatment of cork and corks*. Patente No. WO9937334, **1999**.

Jensen, J., *Chlorophenols in the terrestrial environment*. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 146, 25–51, **1996**.

Land et al., *2,4,6-trichloroanisole in broiler house litter: a further cause of musty taint in chickens*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 26, 1585 – 1591, **1975**.

Leal Ferreira, JM., *TCA control during the New Boiling System*. Off-flavours in wine and other beverages: origin, detection and control. International Conference. Tarragona, Espanha, **2005**.

Liese et al., *Alterações biológicas da qualidade da cortiça que afectam a sua utilização*. Cortiça Nº 541: 277-299, **1983**.

Maarse et al., *Chloroanisoles: a continuing story*. Topics in Flavour Research. International Conference; 1–2 Abril 1985; Freising-Weihenstephan. (H. Eichhorn: Marzling-Hangenhams) pp. 242–250, **1985**.

Maarse et al., *Halogenated phenols and chloroanisoles: occurrence, formation and prevention*. Characterisation, Production and Application of Food Flavours. 2nd Wartburg Aroma Symposium 1987. (Akademie Verlag: Berlin) pp. 43–61. , **1988**.

Moura et al., *New process for treating cork stoppers or planks for the reduction of strange aromas, namely 2,4,6-trichloroanisole*. Aplicação para Patente Europeia No. WO03041927, **2003**.

Moutinho, S., *Colóquio análise sensorial: uma linguagem universal* Casa Ferreirinha, Vila Nova de Gaia, CTCOR, 14 de Novembro de **2008**.

Natividade, V., *Subericultura*. Ministério da Agricultura, Pescas e Alimentação - Direcção Geral das Florestas. Lisboa, **1950**

Oliveira G., Costa, A., *How resilient is Quercus suber L. to cork harvesting? A review and identification of knowledge gaps*, Forest Ecology and Management 270, 257–272, **2012**.

Oliveira, M., Oliveira, L., *A cortiça*. Corticeira Amorim. Rio de Mouro, **2000**.

Oliveira, M.A., Oliveira, L., *The Cork*. Grupo Amorim, Portugal, **1991**.

Peña-Neira, A. et al, *Presence of cork-taint responsible compounds in wines and their cork stoppers*, European Food Research and Technology, 211, 257-261, **2000**.

Pereira, H., *A cortiça: características naturais que potenciam novas aplicações*. Seminário, **2006**.

Pereira, Z., Requeijo, J., *Qualidade: Planeamento e Controlo Estatístico de Processos.*, Coedição de FCT - Fundação da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Lisboa (Caparica) & Prefácio - Edição de Livros e Revistas, Lda (Lisboa), **2008**.

Sefton, M., Simpson, R., *Compounds causing cork taint and the factors affecting their transfer from natural corks closures to wine – a review*, Australian Journal of Grape and Wine Research 11, 226-240, **2005**.

Silva Pereira et al., *Role of Chrysonilia sitophila in the quality of cork stoppers for sealing wine bottles*. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology 24, 256–261, **2000**

Silva, M.M., *Apontamentos de tecnologia dos produtos florestais: A cortiça – suas características e propriedades*, UTAD, **2010**.

Simpson, R., *Cork-taint in wines: a review of the causes*. Australian and New Zealand Wine Industry Journal 5, 286–296, **1990**.

Simpson, R., Sefton, M., *Origin and fate of 2,4,6-trichloroanisole in cork bark and wine corks*, Australian Journal of Grape and Wine Research 13, 106-116, **2007**.

Tanner et al., *For the analytical differentiation of Muffton and. cork taint in wine*. Swiss Journal of fruit and viticulture 117: 752-757, **1981**.

Taylor et al., *Supercritical fluid extraction of 2,4,6-trichloroanisole from cork stoppers*. Journal of Agricultural and Food Chemistry 48, 2208–2211, **2000**.

Vasserot et al., *Protective effect of a composite cork on Champagne wine pollution with 2,4,6-trichloroanisole*. American Journal of Enology and Viticulture 52, 280–281, **2001**.

Whitfield et al., *Effect of relative humidity and chlorophenol content on the fungal conversion of chlorophenols to chloroanisoles in fibreboard cartons containing dried fruit*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 54, 595-604, **1991**.

Anexo I

I. Método de GC-HS-SPME utilizado para quantificação de TCA

- **Limite inferior de quantificação:** 0,5 ppt;
- **Limite superior da recta de calibração:** 20 ppt;

- **Ciclo:** SPME;
- **Seringa:** Fibra de polidimetilsiloxano (PDMS);
- **Coluna cromatográfica:** 5% difenil/95 % dimetil polisiloxano;
- **Comprimento inicial da coluna:** 30 m;

- **Tempo de incubação:** 2 min;
- **Temperatura de incubação:** 50°C;
- **Velocidade de agitação:** 250 rpm;
- **Tempo de agitação, on time:** 10 s;
- **Tempo de agitação, off time (repouso):** 30 s;

- **Penetração no vial:** 22,0 mm;
- **Tempo de extracção:** 8 min;

- **Penetração no injector:** 54,0 mm;
- **Tempo de dessorção:** 4 min;
- **Temperatura do injector:** 270°C;

- **Tempo da corrida, run time:** 12 min;
- **Temperatura do detector:** 320°C;
- **Temperatura inicial na coluna:** 90°C;
- **Incremento de temperatura no forno da coluna:** 10°C;
- **Temperatura final na coluna:** 265°C;

I.1 Calibração

- **Coeficiente de regressão: $R^2 > 0,995$** – Com um ajuste por $1/x^2$, conferindo ao ajuste a atribuição de um maior peso aos pontos situados na parte esquerda da curva (pontos de menor concentração de TCA) e um menor peso aos pontos da direita (maiores concentrações). Obtém-se uma maior exactidão para menores concentrações;
- **Aprovação da calibração:** É efectuada uma aprovação do declive e ordenada na origem da curva de calibração com base em intervalos definidos. Existe uma base de dados, em folha de excel, das rectas anteriormente utilizadas com uma média tanto do declive como da ordenada na origem, com os respectivos desvios-padrões. É então possível a determinação dos intervalos de aprovação utilizando a média mais ou menos o desvio-padrão;
- **Padrões:**
 - 0,5 ppt;
 - 2,0 ppt;
 - 5,0 ppt;
 - 10,0 ppt;
 - 20,0 ppt;
- **Padrão interno:**
 - 20,0 ppt;

I.2 Preparação de Padrões

- **Preparação das soluções-mãe:**
 1. Solução de 10 ppb de 2,4,6-tricloroanisol em álcool etílico
 - i. Fornecida pelo departamento de investigação e desenvolvimento;
 2. Solução de 1 ppb de 2,4,6-tricloroanisol em álcool etílico
 - i. Balão de 100 ml;
 - ii. 10 ml de solução de 10 ppb;
 - iii. 90 ml de álcool etílico;
 3. Solução de 100 ppt de 2,4,6-tricloroanisol em álcool etílico
 - i. Balão de 100 ml;
 - ii. 10 ml de solução de 1 ppb;
 - iii. 90 ml de álcool etílico;
 4. Solução de 20 ppt de 2,3,6-tricloroanisol em álcool etílico (padrão interno)
 - i. Fornecida pelo departamento de investigação e desenvolvimento;
 5. Solução hidroalcoolica a 12% v/v de álcool etílico (EtOH)
 - i. Realizada para 80L, com 9,6L de EtOH e o restante com água.

- **Preparação dos padrões de calibração:**

- 1. Padrão de 0,5 ppt**

- i. Vial de 20 ml com aproximadamente 2-3 g de NaCl;
- ii. 10 ml de hidroalcoolica;
- iii. 50 µl da solução de 100 ppt;
- iv. 100 µl de padrão interno;

- 2. Padrão de 1 ppt**

- i. Vial de 20 ml com aproximadamente 2-3 g de NaCl;
- ii. 10 ml de hidroalcoolica;
- iii. 100 µl da solução de 100 ppt;
- iv. 100 µl de padrão interno;

- 3. Padrão de 2 ppt**

- i. Vial de 20 ml com aproximadamente 2-3 g de NaCl;
- ii. 10 ml de hidroalcoolica;
- iii. 200 µl da solução de 100 ppt;
- iv. 100 µl de padrão interno;

- 4. Padrão de 5 ppt**

- i. Vial de 20 ml com aproximadamente 2-3 g de NaCl;
- ii. 10 ml de hidroalcoolica;
- iii. 50 µl da solução de 1 ppb;
- iv. 100 µl de padrão interno;

- 5. Padrão de 10 ppt**

- i. Vial de 20 ml com aproximadamente 2-3 g de NaCl;
- ii. 10 ml de hidroalcoolica;
- iii. 100 µl da solução de 1 ppb;
- iv. 100 µl de padrão interno;

- 6. Padrão de 20 ppt**

- i. Vial de 20 ml com aproximadamente 2-3 g de NaCl;
- ii. 10 ml de hidroalcoolica;
- iii. 200 µl da solução de 1 ppb;
- iv. 100 µl de padrão interno;

Anexo II

Procedimento de Controlo de TCA em Aparas, com Trituração

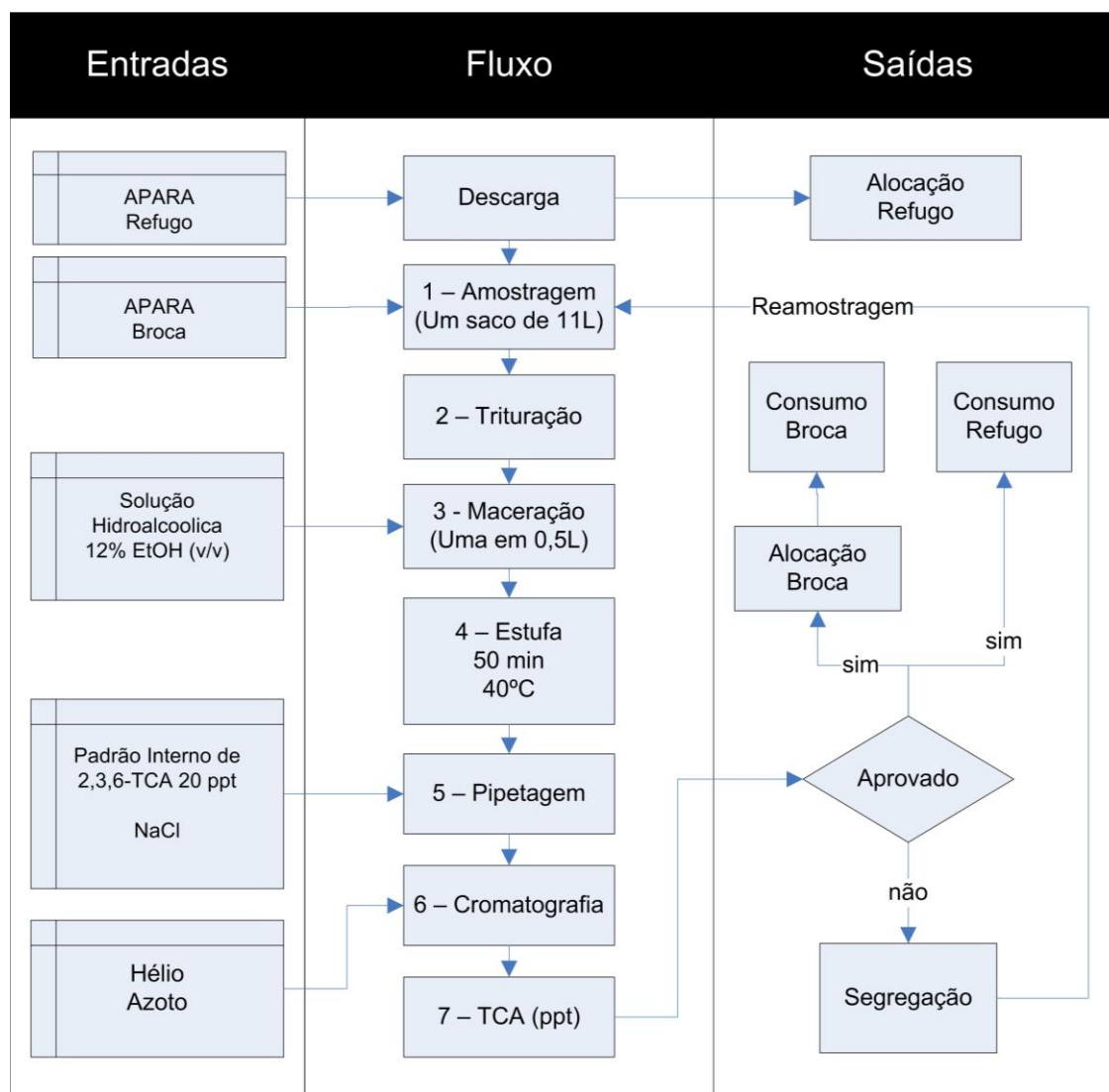


Figura 71 - Procedimento de controlo de 2,4,6-tricloroanisol com a implementação da etapa de trituração das amostra, para a apara Refugo e para a apara Broca.

Anexo III

Tratamento Estatístico – Análise de Variância

Após a realização dos ensaios que compõem a dissertação, tornou-se necessário proceder a um tratamento dos dados de forma a avaliar a significância estatística dos mesmos. Para tal, procedeu-se à análise de variância (ANOVA). Esta análise permite a comparação de parâmetros entre diferentes populações.

Considerando-se uma experiência com “a” tratamentos, é possível através da ANOVA avaliar o efeito destes tratamentos numa característica específica, como por exemplo no teor de TCA (ppt) da cortiça.

Com esta análise procede-se a uma avaliação do impacto da aplicação de cada tratamento no valor da característica. Isto é possível pela análise da variação total, isto é, pelo estudo dos desvios de todas as observações (N) em relação à média global das mesmas. Analisando-se a soma dos desvios.

Esta soma é compartimentada em duas componentes. Uma que avalia a variação verificada entre os diferentes tratamentos, comparando as médias dos tratamentos e a média global. E uma outra que avalia a variação verificada dentro dos tratamentos, comparando os desvios de cada observação com a média dos respectivos tratamentos.

Efectuando a soma dos desvios em cada componente e dividindo pelos respectivos graus de liberdade obtêm-se os desvios quadráticos médios de cada componente.

É através do quociente entre os desvios quadráticos médios, “entre os tratamentos” sobre “dentro dos tratamentos”, que se obtém um valor, denominado de valor de Fisher (F_0) e com o qual, através da comparação com o valor crítico da distribuição de Fisher (para um nível de significância α , com $a-1$ e $N-a$ graus de liberdade), se avalia a existência de diferenças significativas entre a aplicação dos diferentes tratamentos.

Para F_0 maior que o valor crítico, conclui-se a existência de diferenças significativas entre os tratamentos. Concluindo-se o oposto para F_0 menor que o valor crítico (Pereira, Z., Requeijo, J., 2008)